

Title	活性炭の製造,再生とその吸着操作への適用に関する研究 (Dissertation_全文)
Author(s)	三浦, 孝一
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1980-07-23
URL	<a href="http://dx.doi.org/10.14989/doctor.r4213">http://dx.doi.org/10.14989/doctor.r4213</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author



活性炭の製造，再生とその吸着操作への  
適用に関する研究

1980年3月

三 浦 孝 一





活性炭の製造，再生とその吸着操作への  
適用に関する研究

1980年3月

三 浦 孝 一





# 目 次

緒 論 .....	1
1. 活性炭の製造と利用に関する研究の現状 .....	1
2. 本研究の内容と目的 .....	4
Nomenclature .....	6
第 I 編 活性炭の製造と再生に関する研究 .....	7
第 1 章 賦活反応に伴う活性炭の細孔構造変化と活性炭の吸着性能 .....	9
緒 言 .....	9
1.1 実 験 .....	10
1.1.1 賦活に使用した試料 .....	10
1.1.2 賦活反応装置および賦活方法 .....	11
1.1.3 活性炭の特性値と吸着特性の測定法 .....	15
1.2 賦活反応に伴う活性炭の特性変化を表現するモデル .....	16
1.2.1 モデル式の導出 .....	16
1.2.2 工業的賦活装置へのモデル式の適用 .....	19
1.3 モデルの妥当性の検討 .....	21
1.3.1 炭素の密度の決定法 .....	28
1.3.2 実測値とモデルによる計算値の比較 .....	30
1.4 細孔構造発達に及ぼす実験条件の影響 .....	32
1.4.1 細孔表面積 .....	34
1.4.2 細孔容積分布 .....	36
1.5 細孔構造と吸着性能の関連 .....	40
1.5.1 吸着平衡関係と粒内拡散係数 .....	41
1.5.2 固定層吸着塔の性能 .....	43
結 言 .....	45
Appendix 1.1 賦活に伴う活性炭の灰分含有量の変化 .....	46
Appendix 1.2 累積細孔容積分布 .....	47
Appendix 1.3 チャーおよび活性炭の電子顕微鏡写真 .....	51

Nomenclature .....	53
Literature Cited .....	55
第 2 章 確率的モデルによる賦活反応の解析 .....	56
緒 言 .....	56
2.1 賦活反応モデルの導出 .....	58
2.1.1 モデルの基本的な考え方 .....	58
2.1.2 反応率 $x$ の計算式の導出 .....	60
2.1.3 細孔容積 $V_f$ の計算式の導出 .....	63
2.1.4 細孔表面積 $S_f$ の計算式の導出 .....	64
2.2 賦活反応モデルの適用法 .....	68
2.2.1 モデルによる計算結果の補正法 .....	68
2.2.2 モデルを適用する手順 .....	68
2.2.3 モデルに含まれるパラメータの影響 .....	69
2.3 モデルによる計算値と実測値の比較 .....	74
2.3.1 反応率 $x$ と時間 $t$ の関係 .....	74
2.3.2 細孔表面積 $S_{BET}$ , 細孔容積 $V$ と賦活率 $X_c$ の関係 .....	75
2.3.3 反応律速の仮定の妥当性について .....	76
結 言 .....	80
Appendix 2.1 反応率 $x$ と細孔容積 $V_f$ の計算式の導出法 (別法) ...	80
Appendix 2.2 微結晶中に存在する細孔の個数 $N_{p,T}$ ならびに $N_p(W)$ の計算法 .....	83
Appendix 2.3 式 (2.27) ~ (2.29) の導出法 .....	88
Nomenclature .....	90
Literature Cited .....	92
第 3 章 水処理に用いられた活性炭の加熱再生反応の速度解析 .....	94
緒 言 .....	94
3.1 加熱再生反応の速度解析 .....	95
3.1.1 解析法 .....	95
3.1.2 $k_0$ と $E$ の関係 .....	97
3.1.3 $f(E)$ の決定法 .....	97

3.1.4	$\phi(E, T)$ の近似の精度 .....	104
3.2	実 験 .....	105
3.2.1	実験に使用した試料 .....	105
3.2.2	実験装置 .....	105
3.2.3	実験方法 .....	105
3.3	窒素雰囲気下における再生反応 .....	107
3.3.1	実験条件の影響 .....	107
3.3.2	頻度因子 $k_0$ の決定 .....	107
3.3.3	活性化エネルギーの分布曲線の決定 .....	108
3.3.4	実測値と計算値の比較 .....	116
3.4	水蒸気雰囲気下における再生反応 .....	119
3.4.1	水蒸気分圧の影響 .....	119
3.4.2	活性炭と水蒸気の反応 .....	121
3.4.3	分布曲線の決定 .....	123
3.4.4	実測値と計算値の比較 .....	123
結 言	.....	124
Appendix 3.1	$\phi$ 関数の変曲点の決定法 .....	125
Appendix 3.2	分布曲線 $f(E)$ を与える式 (3.28) の導出法 .....	126
Nomenclature	.....	128
Literature Cited	.....	130
第 II 編	吸着操作に関する化学工学的研究 .....	131
第 4 章	粒内拡散係数の測定法 .....	133
緒 言	.....	133
4.1	基礎方程式 .....	133
4.2	数値計算による理論線図の作成 .....	137
4.3	修正 Dryden & Kay 法 .....	143
4.4	実 験 .....	146
4.4.1	使用活性炭と吸着質 .....	146
4.4.2	吸着平衡関係の決定 .....	146
4.4.3	吸着速度の測定 .....	147



4.5	結果および考察	148
4.5.1	粒内拡散係数	148
4.5.2	実測値と計算結果の比較	149
結 言		151
Appendix 4.1	修正 Dryden & Kay 法による $D_s$ の計算手順	151
Nomenclature		155
Literature Cited		157
第 5 章	一成分系の固定層吸着塔の設計法	158
結 言		158
5.1	基礎式	160
5.2	定形濃度分布を仮定しない設計法 (NCP 法)	163
5.3	定形濃度分布を仮定した設計法 (CP 法)	164
5.3.1	数値計算による設計法	164
5.3.2	解析解による設計法	164
5.3.3	破過時間の簡便決定法	173
5.3.4	定形濃度分布成立に必要な吸着塔長さの決定	176
5.4	実 験	178
5.4.1	吸着平衡関係と粒内拡散係数	178
5.4.2	破過曲線の測定	180
5.5	計算結果と実測値の比較および考察	180
5.5.1	定形濃度分布近似の妥当性について	180
5.5.2	粒内拡散と境膜物質移動	183
5.5.3	破過曲線に及ぼす実験条件の影響	183
5.5.4	破過時間	184
5.5.5	文献値との比較	184
結 言		187
Appendix 5.1	NCP 法の数値計算の手順	188
Appendix 5.2	解析解による破過曲線の計算例	190
Appendix 5.3	破過時間の簡便決定法	194
Nomenclature		196
Literature Cited		198

第 6 章 二成分系固定層吸着塔の設計法 .....	200
緒 言 .....	200
6.1 基礎方程式 .....	201
6.2 定形濃度分布を仮定しない設計法 (NCP 法) .....	203
6.3 定形濃度分布と線型推進力の近似を 用いた設計法 (CP-LDF 法) .....	206
6.3.1 定形濃度分布の関係式 .....	206
6.3.2 第 1 成分の最高到達濃度の決定法 .....	208
6.3.3 基礎方程式の解法 .....	209
6.3.4 線型推進力 (LDF) 近似の有効性の検討 .....	212
6.3.5 定形濃度分布成立に必要な最小吸着塔長さの決定法 .....	212
6.4 Langmuir 式が成立する場合の近似設計法 .....	215
6.4.1 第 II ゾーンにおける両成分の濃度の間の関係式 .....	215
6.4.2 解析解の導出 .....	215
6.4.3 解析解の一般的な場合への適用性の検討 .....	217
6.5 実 験 .....	221
6.5.1 DBS-p-ニトロフェノール水溶液の活性炭吸着 .....	221
6.5.2 ベンゼン-トルエン蒸気混合物の活性炭吸着 .....	225
6.6 計算結果と実測値の比較および考察 .....	226
6.6.1 定形濃度分布成立に必要な吸着塔長さ .....	226
6.6.2 計算結果と実測値の比較 .....	228
結 言 .....	231
Appendix 6.1 CP-LDF 法による第 II ゾーンの計算法 .....	232
Appendix 6.2 CP-LDF 法による第 IV ゾーンの計算法 .....	233
Appendix 6.3 式 (6.53), (6.54) が基礎式の解で あることの証明 .....	234
Appendix 6.4 DBS と p-ニトロフェノールの同時定量法 .....	235
Nomenclature .....	238
Literature Cited .....	241
本研究に関連する著者の既発表論文 .....	242
あとがき .....	243





# 緒 論

## 1. 活性炭の製造と利用に関する研究の現状

炭素が吸着性を有することは紀元前から知られており、木炭、骨炭、血炭などは、古くから飲食物の風味改良、脱色、脱臭に用いられてきた。さらに、木炭を薬用として用いた記録も残っている。

19世紀の終りから20世紀の初頭にかけて、やし殻、石炭などを水蒸気と反応させたり、炭素と塩化金属の混合物を熱処理して、木炭や骨炭よりもはるかに吸着力の大きい「活性炭」を製造する技術が開発され、活性炭が種々の分野で利用されるようになった。最近までの活性炭の主な用途は、精糖業での脱色への利用を始めとして、でんぷん工業、グルタミン酸ソーダ工業、醸造業などの各種食品工業での脱色、精製への利用、上水道の脱臭、浄化への利用、ゴム工業、印刷業などにおける溶剤回収への利用、アセチレンを原料とした塩化ビニール、酢酸ビニール合成の触媒担体としての利用、各種ガスの精製、分離、有害ガスの除去への利用、タバコのフィルターへの利用などであった。しかし、これらの分野での活性炭の需要は限られたものであり、工業的に活性炭の果たす役割は大きくはなかった。

ところが、1960年代後半から1970年代初頭にかけて、高度経済成長に伴う環境汚染が社会問題化し、工場廃水、都市下水、ならびに工場からの排煙の処理対策の緊急性が叫ばれるようになり、活性炭が一躍注目を浴びるに至った。すなわち、活性炭による吸着操作は低濃度域の吸着に非常に有効であること、さらに活性炭が疎水性であるため水溶液から微量成分の有害物質を取り除くのに非常に適していることが認識され、環境汚染対策の分野で活性炭の占める地位が一躍向上したわけである。そして、たとえば、現在製造されている粒状活性炭の大半が環境汚染対策に利用されるに至っている。

しかしながら、需要がこのように飛躍的に増加した活性炭をより一層効果的に使用するためにはいくつかの問題を解決する必要がある。それらの問題のうちで、化学工学が解決すべき問題として次のようなものがあげられる。

- (1) 活性炭を効果的に利用するには、目的に応じた吸着性能をもった活性炭の供給が要求される。この要求に応えるために、吸着性能と賦活条件の関連性など

に注目した活性炭の製造段階に関する系統的な検討。

- (2) 環境汚染対策の処理コストの低減をはかるために、活性炭を再生利用する技術、装置を開発すること。
- (3) 都市下水、工場廃水の処理などに活性炭を用いた吸着操作を合理的に適用するために、吸着装置の合理的な設計法を確立すること、ならびに多成分吸着現象の解明を急ぐこと。

これらの問題に関しては、すでにいくつかの成書<sup>1, 4-8)</sup>において解説されているが、いまだ十分な研究が行なわれているとは言えないのが現状である。以下では、これらの問題点に関する研究の現状について述べる。

#### (1) 活性炭の製造に関する研究

活性炭は、一般にガス賦活法、あるいは薬品賦活法によって製造される。そのうち、水処理に通常用いられる粒状活性炭はガス賦活法によって製造される。ガス賦活法は、各種炭素材料の炭化によるチャーの製造と、チャーと水蒸気、炭酸ガスなどの酸化性ガスとの高温でのガス化反応(この段階が一般に賦活と呼ばれる。)の2段階より成っているが、活性炭の性能は主に原料と賦活条件によって決定される。賦活によって初めて細孔構造が効果的に発達し、この発達した細孔構造が大きな吸着力を示すわけである。したがって、活性炭を効果的に利用するためには、原料ならびに賦活条件の相違によって活性炭の細孔構造、吸着性能がいかに変化するかを系統的に研究する必要がある。しかし、この方面の研究としては、Kawahata and Walker<sup>3)</sup>、Jüntgen<sup>2)</sup>らの研究が見られる程度である。

ところで、賦活反応は反応工学の観点から眺めると典型的な固気相反応であるが、一般の固気相反応とは異なり反応の進行に伴なって固体そのものの構造が複雑に変化する。細孔構造と吸着性能は密接に関係しているので、どのような原料、賦活条件を選ぶと希望する細孔構造をもった活性炭を製造できるかを前もって知ることができれば、実用上非常に大きな意義がある。しかし、従来より提出されている Shrinking core model, Grain model などの固気相反応モデルによって、賦活反応に伴う細孔表面積、細孔容積などの変化を予測することはできない。

#### (2) 活性炭の再生に関する研究

粒状活性炭を吸着操作に適用する場合、活性炭がかなり高価であるため再生を

行ない繰り返し使用することを前提として考えねばならない。このような活性炭の再生利用は、古くは精糖に用いられた骨炭の例がある。将来、水処理などに大量の活性炭が使用されると予想されるので、活性炭を経済的にかつ安全に再生する技術が確立されねばならない。

再生とは、活性炭そのものにはできるだけ影響を与えないで、活性炭に吸着した物質を物理的、化学的あるいは生物的処理によってできるだけ完全に除去する操作である。再生法としては、加熱再生法、薬品再生法、酸化分解法、微生物分解法などがあり、これらの概要についてはすでに成書<sup>6,7)</sup>に紹介されている。これらの再生法のうちで、水処理に用いられた活性炭の再生には加熱再生法が優れていることが認められている。加熱再生法とは、種々の物質を吸着した活性炭をロータリーキルン、多段炉などの再生装置により常温から 800℃程度まで加熱するとともに、水蒸気、CO<sub>2</sub>などの酸化性ガスを導入して吸着物質を分解除去し吸着性能の回復をはかる方法である。ロータリーキルン、多段炉などの再生装置を合理的に設計するには、装置内で進行する吸着物質の分解反応、ガス化反応の解析を行なう必要がある。しかし、活性炭には種々雑多な物質が吸着しているため多くの分解反応が起こると考えられ、解析が非常に困難である。そのため、この方面の研究はきわめて少ないのが現状である。

### (3) 液相吸着操作に関する研究

活性炭を工場廃水、都市下水の処理に用いる場合には、通常固定層吸着装置が採用される。固定層吸着装置を合理的に設計するには、吸着平衡関係と吸着剤の粒内拡散係数を基礎データとして、一般に偏微分方程式を解かねばならない。固定層吸着装置の設計に関しては従来より数多くの研究が行なわれており、その成果は、たとえば Perry のハンドブック<sup>8)</sup>にまとめられている。しかし、これらの研究は主に気相吸着を対象としており、吸着平衡関係も Henry 型（線型平衡）である場合が多い。液相吸着においては、吸着平衡関係は一般に Freundlich 式、Langmuir 式などの非線型の平衡関係で表わされる。このような系に対しては、基礎偏微分方程式が非線型となるため、粒内拡散係数を決定する方法は確立されていない。まして、固定層吸着装置の設計法については十分な研究がなされていないのが現状である。

固定層吸着操作におけるもう一つの大きな問題は、処理液中には一般に多くの



吸着質が含まれているため、多成分系としての取り扱いが必要となる点である。多成分系では、基礎偏微分方程式は非線型の連立方程式となり、数学的取り扱いが非常に複雑になる。また、2成分系以上になると吸着平衡関係を精度良く測定するのは困難であり、信頼できるデータを得るのは容易でない。これらの理由によって、2成分以上の吸着質が処理液に含まれる場合の研究は緒についたばかりであり、これからの発展が望まれる分野である。

## 2. 本研究の内容と目的

以上の考察から、本研究では、(1)炭素材料、賦活条件と細孔構造、吸着性能の関連性についての実験的な検討、ならびに賦活に伴う細孔構造変化を記述する新しいモデルの提出などの活性炭の製造段階に関する検討、(2)再生反応装置の合理的設計を目的とした再生反応の速度解析、さらには、(3)活性炭を効果的に利用するための吸着装置の合理的な設計法についての検討を行う。

本論文は2編6章より成っている。第Ⅰ編は活性炭の製造と再生に関する研究である。

第1章では、まず3種類の炭素材料を原料として、ガス賦活法によって賦活率の異なる活性炭を製造した。そして、これらの活性炭の細孔表面積、細孔容積、みかけ密度、灰分含有率などを詳細に測定した。その結果、みかけ密度が賦活率に対して直線的に減少する事実を見出した。この関係を利用して、細孔表面積を除く諸特性値の変化を予測できる簡単なモデル式を導出した。さらに、このモデル式を利用すると、連続的に操作される工業賦活装置でみかけ密度のみを測定すれば他の諸特性値の変化を知ることができる。

次に、DBS（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）水溶液に対する吸着平衡関係と粒内拡散係数を測定し、吸着性能と細孔構造の関連について検討した。

第2章では、賦活反応に伴う細孔表面積の変化を推定できる新しいモデルを提出した。このモデルは、炭化物がグラファイト状に結晶した炭素（微結晶）と未組織の炭素の集合体であることに注目して、各々の炭素の反応を別々に考え、微結晶の反応に確率的な考え方を適用して導出された。第1章で得られた細孔表面積の実測値とモデルによる計算値を比較し、本モデルの妥当性を検討した。

本モデルによると、X線回折の実測値などから炭化物中に含まれる微結晶の割合を知ることができれば、細孔表面積の変化をある程度予測することができる。

第3章では、都市下水、工場廃水の処理に用いられた粒状活性炭の加熱再生反応を従来とは異なる方法によって解析した。この解析法の特徴は、吸着質の分解反応、ガス化反応を、異なる頻度因子と活性化エネルギーをもった多くの独立な一次反応の集まりと考えた点にある。本解析法に従って一連の反応の活性化エネルギーの相異を1つの分布曲線として表現しておく、複雑な昇温条件下で行なわれる加熱再生に伴う試料の重量変化を精度良く推定できることが明らかになった。この結果から、活性化エネルギーの分布曲線は再生装置の設計に有力な手がかりを提供すると考えられた。

第Ⅱ編では、吸着装置において活性炭を効果的に利用するために、合理的に固定層吸着装置を設計する方法について検討した。

第4章では、攪拌槽を用いた簡単な回分実験より吸着質の活性炭粒子内の拡散係数を測定する方法を提出した。液相吸着においては、吸着平衡関係は一般に Freundlich 式、Langmuir 式で表わされる。そこで、まずこれらの平衡関係を採用して基礎偏微分方程式を数値的に解き、攪拌槽内の吸着質の濃度変化を表わす理論曲線図を作成した。これらの図と実測値を比較すれば、容易に粒内拡散係数を決定できる。

さらに、表面拡散が支配的な場合に簡単に表面拡散係数を決定できる方法を提出した。この方法は線型平衡の系に対する理論曲線図を修正して使用するもので、あらゆる平衡関係に近似的に適用できる。

第5章では、単一の吸着質を含んだ流体を処理する固定層吸着塔の破過曲線を計算する方法について検討を加えた。 Freundlich 式、Langmuir 式のような非線型の平衡関係が成立する場合の破過曲線の計算は非常に複雑であるため、しばしば定形濃度分布 (Constant Pattern, CP と略記) ならびに線型推進力 (Linear Driving Force, LDF と略記) の近似が採用される。ここでは、まず両者の近似を採用しないで厳密な数値計算を行なって破過曲線を計算した。次に、CP の近似のみを採用して破過曲線を計算し、厳密な計算結果と比較して CP 近似が成立する条件を明らかにした。ついで、CP と LDF の両者の近似を採用して、容易に破過曲線を計算できる解析解を提出した。さらに、 Freundlich 式が成立する場合に非常に簡単に破過時間を推定できる方法を提出した。

DBS、あるいは p-ニトロフェノール水溶液を用いて測定した破過曲線と、これらの方法による計算値は良好な一致を示した。

第6章では、2成分の吸着質を含んだ流体を処理する固定層吸着塔の破過曲線の計算法について検討した。第5章と同様に、まずCPとLDFの近似を採用しないで厳密な数値計算を行なって破過曲線を計算した。ついで、LDF近似のみ、さらには両者の近似を採用して破過曲線を計算した。これらの計算結果の比較から、2成分系吸着においてもLDF近似が有効であること、定形濃度分布が成立する場合にはCPとLDFの両近似を採用した簡便計算法が非常に有効であることを示した。さらに、平衡関係がLangmuir式で表わされる系において、破過曲線を計算する解析解を提出した。この解析解は3つの特殊な場合に対して導かれたが、一般の場合にも近似的に適用できることが明らかになった。

DBS-p-ニトロフェノール2成分水溶液、ならびにベンゼン・トルエン2成分蒸気を用いて測定した破過曲線と、簡便計算法ならびに解析解によって計算した破過曲線は良好な一致を示し、これらの方法の有効性が示された。

#### LITERATURE CITED

- 1) Hassler, J. W., "Activated Carbon" 緒田 孝, 江口良友訳  
“活性炭”, 共立出版 (1966) .
- 2) Jüntgen, H., Carbon, 6, 297(1968) .
- 3) Kawahata, M. and P. L. Walker, Proc. 5th Carbon  
Conf., p251, Pergamon Press, London(1962) .
- 4) Mattson, J. S. and H. B. Mark, "Activated Carbon",  
Marcel Dekker, Inc.(1971) .
- 5) Smisek, M. and S. Cerny, "Active Carbon", Elsevier  
Publishing Co.(1970) .
- 6) 炭素材料学会編, “活性炭”, 講談社(1975) .
- 7) 柳井 弘, “活性炭読本”, 日刊工業新聞社(1976) .
- 8) Vermulen, T., G. Klein and N. K. Hiester, "Chemical  
Engineers' Handbook, 4th ed., §16, McGraw-Hill,  
New York(1963) .

## 第 I 編

### 活性炭の製造と再生に関する研究



## 第1章 賦活反応に伴う活性炭の細孔構造変化と 活性炭の吸着性能

### 緒 言

活性炭は石炭、木材、やし殻、骨、樹脂などの原料より製造されるが、その製造工程は主として原料の炭化によるチャーの製造と、チャーの賦活の二段階より成っている。炭化は揮発性物質を除去し、原料の炭素含有率を増加させる工程である。賦活は水蒸気、炭酸ガス、空気などの酸化性ガスとゆるやかに反応を起こさせ細孔を発達させる工程であり、活性炭製造の主工程である。細孔構造は原料の種類、粉碎、造球などの前処理や炭化方法によっても影響を受けるが、賦活によって決定されるところが大きい。

活性炭の製造に関しては従来より多くの研究結果が報告されている。そのうちで、賦活反応に伴う細孔構造の変化に注目した研究には次のものがあげられる。

Kawahata と Walker<sup>6,7)</sup> は小型流動層を用いて無煙炭を  $\text{CO}_2$  で賦活した。そして賦活に伴う細孔表面積、細孔容積、細孔容積分布の変化を詳細に検討した。さらに、彼らは製造した活性炭に対する  $\text{CCl}_4$  の吸着特性を検討し、その結果として50%程度の賦活率で最も性能の良い活性炭が得られることを示した。Jüntgen<sup>4)</sup> は木材と数種類の石炭を水蒸気で賦活し、細孔構造の変化を検討した。さらに、細孔容積と賦活率およびかさ密度の関係を表わす簡単なモデルを提出した。しかし数種類の活性炭については、モデルによる計算値と実測値に大きな差が見られた。彼は、この原因が賦活に伴って活性炭の粒子が縮小するためであると考えたが、この影響を考慮に入れたモデルを提出するには至っていない。Chiche<sup>1)</sup> は高品位と低品位の石炭から得られたチャーに粉碎、造球などの前処理を施して、これらの前処理が活性炭の細孔構造に与える影響を検討した。その結果、細孔構造は前処理にはあまり影響されず原料そのものによって支配されるところが大きいと述べている。Marsh と Rand<sup>10)</sup> は合成した樹脂 (polyfurfuryl alcohol 樹脂) を  $\text{CO}_2$  で賦活した。彼らはチャーに存在する閉塞孔が賦活の初期段階で開孔することを示した。またチャー中に鉄、ニッケルなどが存在すると、ミクロ細孔の発達の様子が異なることを示した。その他にも村木ら<sup>12)</sup>、北川ら<sup>8,9)</sup> によって多種多様の原料からの活性炭製造の可能性についての実験的検討がなされている。

炭化段階に注目した研究としては、Razouk ら<sup>13)</sup>、Yanai ら<sup>19)</sup> Watanabe ら<sup>18)</sup> の研究が上げられる。さらに、賦活反応の速度論的研究としては、Walker ら<sup>17)</sup>、Thomas ら<sup>16)</sup>、Kalback ら<sup>5)</sup> の研究を初めとして多くの研究が発表されている。

このように多くの研究が発表されているにもかかわらず、活性炭中の灰分含有率、粒子の大きさ、細孔容積などの変化を系統的に検討した例は少ない。また、これらの特性値の変化を簡単に表現し得るモデルは発表されていない。また従来の研究では、賦活率をパラメータとして種々の特性値の変化が論じられているが、工業的に用いられているロータリーキルン、流動層などの賦活反応装置では賦活率を測定することができない。そこで、賦活率に代り得る何らかの合理的な特性値をパラメータとして細孔容積などの変化を検討する必要があると考えられるが、この方面の検討はなされていない。さらに、製造された活性炭の細孔構造と吸着性能の関連を詳細に検討した研究は多くないのが現状である。

本研究においては、まず二種類の石炭と一種類のやし殻を原料として得られたチャーを回分式の流動層反応器で水蒸気あるいは炭酸ガスで賦活し、賦活率の異なる数種の活性炭を製造した。そして賦活に伴う細孔表面積、細孔容積分布、みかけ密度、真密度、灰分含有率および粒子径の変化を詳細に検討した。その結果、みかけ密度が賦活率に対して直線的に減少するのが見いだされた。また細孔容積、灰分含有率、粒子径などは賦活率とみかけ密度の関数として表現できることがわかった。これらの事実に基づいて、細孔容積、灰分含有率、粒子径の変化をみかけ密度のみで表現できる簡単なモデルを導出した。次に、原料、賦活ガス、賦活温度などの操作条件が細孔構造の発達に及ぼす影響について検討を加えた。最後に、製造した活性炭のDBS水溶液の吸着平衡と粒内拡散係数を実測し、細孔構造と吸着性能の関連について検討した。

## 1.1 実 験

### 1.1.1 賦活に使用した試料

三池炭（MCと略記）、ヴィクトリア炭（VC）およびやし殻（CS）を炭化したチャーを賦活試料として用いた。これらはすべて公害資源研究所より提供されたものである。MCは三池炭特洗粉に亜硫酸パルプ廃液を混入してディスクペ

レタイザーで2mmφ程度に造球された後、ロータリーキルンを用いて600℃で炭化されたものである。他のチャーは造球されておらず、原料の粉碎のみを行った後に炭化されたものである。実験に際しては、これらの試料をコーヒーマルで粉碎した後ふるい分けして、MCについては三種類の粒径(8×9.2, 14×16, 42×60 Tyler mesh)の試料を、VCとCSについては一種類の粒径(14×16mesh)の試料を調整した。それぞれのチャーの工業分析結果を表1.1に示す。

Table 1.1 Approximate analysis of the chars (wt%)\*)

Sample	Fixed carbon	Mineral matter	Volatile matter	Moisture
MC	76.43	12.25	10.42	0.91
VC	83.36	2.79	5.64	8.21
CS	80.04	2.06	9.88	8.02

### 1.1.2 賦活反応装置および賦活方法

#### (1) 賦活反応装置

図1.1に本研究で使用した賦活装置の概略図を示す。装置は反応管、水蒸気発生器、窒素中の微量酸素除去装置などから成っている。

#### (a) 反応管

反応管は石英製の回分式流動層であり、二重管の構造になっている。賦活ガスは環状部を上から下へ流れる間に十分加熱された後、内管中を下方より上方へ流れる。内管の底部には石英チップが充填されており、その上に分散板として石英のフィルター(200Tyler mesh, 厚さ2mm)が取り付けられている。通常用いた反応管の外管および内管の内径はそれぞれ49mmφと38mmφである。なお、反応管壁

\*) 熱天秤を用いて試料を窒素気流中で900℃まで加熱し、900℃で重量減少が認められなくなるまで保持する。110℃までの試料の重量減少から湿分を、それ以降の重量減少から揮発分の割合を算出する。次に、空気を導入して試料を完全に燃焼する。そしてこの間の重量減少から固定炭素の割合を、残った試料の重量から灰分の割合を算出する。



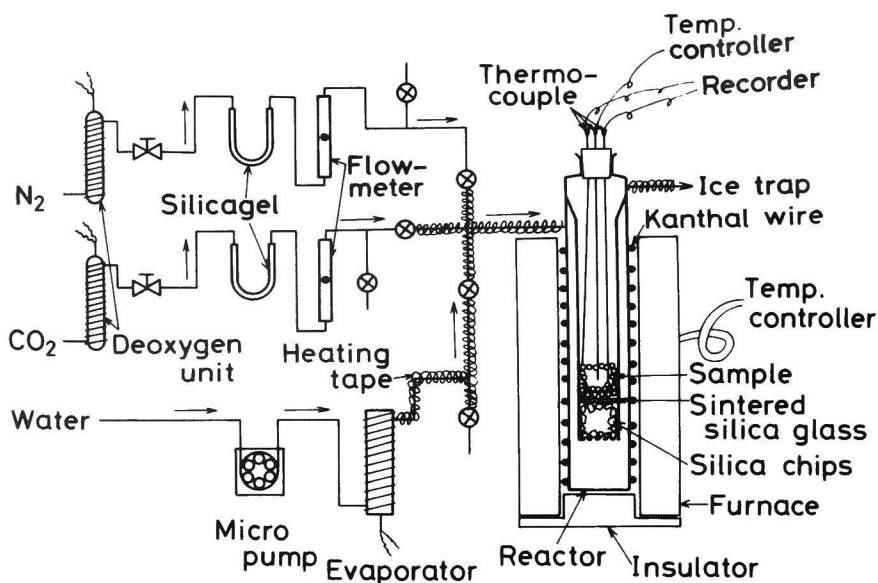


図 1.1 賦活装置の概略図

の厚さは  $2.5\text{ mm}$  程度である。MC の粒径が一番大きな試料 ( $8 \times 9.2\text{ mesh}$ ) を賦活する場合には、外管および内管の内径がそれぞれ  $35\text{ mm}^\phi$  と  $21\text{ mm}^\phi$  の小さな反応管を用いた。これは、粒径が大きくなると大きな反応管では粒子を流動化させるのに非常に大きなガス流量が必要となるからである。

反応管の加熱は開閉式の管状電気炉 ( $3.2\text{ kwh}$ ) と、反応管に直接巻いたカンタル線で行った。電気炉には一定電圧 ( $70 \sim 80\text{ V}$ ) を常に働かせ、カンタル線のみを温度調節器に接続して賦活初期の吸熱反応に伴う急激な温度低下を阻止するようにした。

#### (b) 水蒸気発生装置

水蒸気発生装置は、ラシヒリングを充填した真ちゅう製のパイプ (内径  $30\text{ mm}^\phi$ ) に直接ニクロム線を巻いたものである。  $150 \sim 200^\circ\text{C}$  に保たれた蒸気発生装置に、微量定量ポンプで毛細管を通して一定速度で蒸留水を供給するとすみやかに蒸発する。

#### (c) 脱酸素装置

試料を所定温度まで上昇させる間と、賦活後の試料冷却時に不活性ガスとして窒素を流した。しかし市販の窒素ボンベ中にはごく微量の酸素が含まれているので、これを取り除くために活性化銅を利用した脱酸素装置を設けた。この装置は長さ  $75\text{ cm}$ 、内径  $4\text{ cm}$  のパイレックスガラス製のパイプで、外側にニクロム線が

巻かれており内部は常に 170℃ に保てるようになっている。充填物は、塩基性炭酸銅 ( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) 120g を 2ℓ の濃アンモニア水に溶かし、その中に 5mm 程度の大きさに粉碎した耐火レンガを必要量入れて湯浴上で乾燥して製造する。この操作によって、耐火レンガの表面あるいは内部に酸化銅が付着する。このようにして得られた褐色の粒子を充填管に詰め、水素を通じて 170℃ で酸化銅を還元すると赤紫色の活性化銅（還元銅）が得られる。この活性化銅を用いて窒素中の微量酸素を除去した。

賦活ガスとして  $\text{CO}_2$  を用いる場合には、 $\text{CO}_2$  中に含まれる微量の酸素を取り除くために、パラジウム触媒（アルミナに Pd を 0.5 wt% 添着した触媒、日本エンゲルハルド社製）を内径 2.5 cm のガラス管に約 5 cm の高さに充填した脱酸素装置を用いた。使用時は、この装置を電気炉に入れて常に 170～180℃ の温度に保つようにした。この方法によると  $\text{CO}_2$  中の  $\text{O}_2$  を 1 ppm 程度にまで減少させることが可能であると言われている。

## (2) 実験方法

反応管に約 20g（MC の 8×9.2 mesh の粒径を賦活する場合は約 2g）の試料を仕込む。窒素を流しながら脱酸素装置を加熱し 170℃ に保つ。水蒸気発生装置から発生する水蒸気をバイパス管に通して定常にしておく。反応管内の空気が窒素で置換されたら、反応器を所定温度まで昇温する（昇温速度は 20℃/min 程度）。所定温度に達した後、20 分間放置してから窒素を水蒸気（あるいは  $\text{CO}_2$ ）に切り換え反応を開始する。所定時間反応させたら水蒸気を窒素に切り換え冷却する。十分冷却した後、試料を取り出し秤量する。

## (3) 実験条件

表 1.2 に本研究で採用した実験条件を示す。試料 MC については、粒径（8×9.2，14×16，42×60 Tyler mesh），賦活温度（800，850，900℃），賦活ガス（水蒸気と  $\text{CO}_2$ ）および水蒸気流量を変えて実験を行った。VC と CS については、14×16 mesh 粒径の試料を 850℃ で水蒸気賦活した。表 1.2 に示したように、MC 炭の一部の試料については水蒸気の流速は最小流動化速度（計算値）よりも若干小さい。しかし、8×9.2 mesh の粒径以外の試料については、賦活時に電気炉に設けたのぞき穴から観察して粒子が流動化しているのを確認した。

Table 1.2 Experimental Conditions.

Sample	Activation Temp. [°C]	Particle Size [mesh]	Steam Flow Rate [cm/sec]	Minimum Fluidizing Velocity <sup>a,b</sup> [cm/sec]	Quiescent Height of Bed <sup>a)</sup> [cm]
MC	850	14x16	24.1 (12.0) <sup>c)</sup>	16	3.0
	850	42x60	4.5 (1.5) <sup>c)</sup>	1.3	3.1
	850	8x9.2	37.9	72	0.7
	800	14x16	12.9	17	3.0
	900	14x16	11.8 <sup>d)</sup>	15 <sup>d)</sup>	3.0
VC	850	14x16	18.7	14	3.0
	850	14x16	24.1	16	2.8
CS	850	14x16	24.1	16	2.8

a) Values at  $t = 0$ . b) Calculated values. c) Two flow rates were employed for these runs.

d) Values for  $\text{CO}_2$  streams.

各実験条件について 4 ～ 14 種類の賦活率の異なる活性炭を製造した。

### 1.1.3 活性炭の特性値と吸着特性の測定法

#### (1) 粒子密度 ( $\gamma_B$ ), 真密度 ( $\gamma_t$ )

多孔性固体の密度は一般に流体置換法で測定される。粒子密度 (みかけ密度,  $\gamma_B$ ) の測定には, 流体として常圧では細孔内に侵入しない水銀を用いた。真密度 ( $\gamma_t$ ) の測定にはヘリウムがしばしば用いられるが, 活性炭が非常に多孔性であるため信頼性のある結果を得ることができなかった。そこで本研究では, 水を置換液として用いて真密度を測定した。

#### (2) 全細孔容積 (V)

全細孔容積は, 粒子密度と真密度を利用して次の式で算出した。

$$V = \frac{1}{\gamma_B} - \frac{1}{\gamma_t} \quad (1.1)$$

#### (3) 細孔表面積 ( $S_{BET}$ )

液体窒素温度 (77.5 K) において窒素の吸着等温線を測定し, 得られた等温線が B. E. T. 式に従うものとして細孔表面積  $S_{BET}$  を算出した。吸着装置として Micromeritics 社のモデル 2100A を用いた。一つの活性炭について吸着等温線を得るのに, 通常 8 ～ 20 時間が必要であった。特に賦活率の低い試料では, 微細孔が多く存在するため平衡に達するのに長時間を要し, 等温線を得るのに 70 時間以上が必要であった。しかしまったく賦活を行わない試料では, いくら時間をかけても信頼性のある等温線は得られなかった。これは, きわめて微細な細孔中への吸着質の拡散は活性化拡散が支配的となるため, 液体窒素温度のような低温では拡散速度が極めて小さくなるからである。<sup>11)</sup>そこで, まったく賦活を行わない試料については, ドライアイスのメタノール浴温度 (195 K) において  $CO_2$  の吸着等温線を測定して細孔表面積を算出した。

#### (4) 細孔容積分布

水銀を細孔に圧入すると, 次の式を満足する半径  $r$  を有する細孔より大きな細孔はすべて水銀で満たされる。

$$r = -2\sigma \cos \theta / p \quad (1.2)$$

ここで  $p$  は圧力,  $\sigma$  は水銀の表面張力 ( $480 \text{ dyne/cm}$ ),  $\theta$  は水銀と細孔壁の接触角で  $130 \sim 140$  度の値である。 $p$  を徐々に増大して行き, 圧入された水銀の量を測定すれば, 細孔半径と累積細孔容積の関係が得られる。本研究で用いたAMINCO社の水銀ポロシメータでは  $60000 \text{ psia}$  まで加圧することができ, 細孔半径  $20 \text{ \AA}$  以上の細孔容積分布を決定できる。一方, 多分子層吸着と毛管凝縮を考慮に入れた細孔分布計算法で窒素の吸着等温線を解析すると, 半径  $100 \sim 150 \text{ \AA}$  以下の細孔容積分布を評価できる。細孔分布計算法としてはCranston-Inkley法<sup>2)</sup>が代表的であるが, 本研究では計算が容易で活性炭の細孔分布の計算に適しているとされているDollimore-Heal法<sup>3)</sup>を用いて半径  $100 \text{ \AA}$  以下の細孔分布を計算した。半径  $20 \text{ \AA}$  から  $100 \text{ \AA}$  の間の細孔分布は水銀圧入法でも窒素吸着法でも計算できるが,  $100 \text{ \AA}$  以下は窒素吸着法から得られた値を採用した。<sup>\*</sup>

いま便宜的に細孔半径  $100 \text{ \AA}$  以上の細孔容積をマクロ孔容積  $V_a$ ,  $100 \text{ \AA}$  以下の細孔容積をミクロ孔容積  $V_i$  として区別すると,  $V_a$  は水銀ポロシメータの結果からただちに得られる。また  $V_i$  は, 全細孔容積  $V$  から  $V_a$  を差し引いて評価できる。

#### (5) 灰分含有率 ( $\omega$ ), 粒子半径 ( $R$ )

灰分含有率は島津製作所製のミクロ熱天秤 TGA-20 を用いて測定した。すなわち, 空気を流しながら  $800^\circ \text{C}$  程度まで昇温して試料を燃焼し, 残留灰分の重量から灰分含有率を算出した。

粒子半径は標準ふるい (飯田製作所製, 内径  $7.5 \text{ cm}$  で高さ  $2 \text{ cm}$ ) を用いて測定した。

#### (6) 吸着性能の評価

製造した活性炭の性能を最終的に評価するために, 希薄 DBS 水溶液の吸着平衡関係と粒子内の拡散係数を決定した。実験方法については第 4 章で詳述する。

## 1.2 賦活反応に伴う活性炭の特性変化を表現するモデル

### 1.2.1 モデル式の導出

表 1.1 に示したように, チャー中には水分および揮発分も含まれているが, これらは賦活前の昇温段階で揮発してしまう。したがって, 以下ではこれらを除いた試料を基準として議論を進める。

---

\* ) 両計算法の比較例を Appendix 1.2 の図 1 A.3, 1 A.8 中に示した。いずれの計算法を用いても細孔分布には大差がない。

(1) 賦活率 ( $X_c$ )

反応器に重量  $W_0$  の試料を仕込み賦活反応を行うと、重量  $W$  の活性炭が得られる。この活性炭中には灰分も含まれているが、一般に灰分と炭素を分離して考えるのは複雑であるので、まず灰分をも含んだ賦活率として  $X_c$  を次の式で定義する。

$$X_c = 1 - W/W_0 \quad (1.3)$$

回分式反応器で賦活を行う場合には、 $W$ 、 $W_0$  は容易に測定できるので  $X_c$  はただちに算出できる。しかし流通式の反応器では、 $W$  を測定するのが困難なため  $X_c$  を算出するのは容易でない。

(2) 粒子半径 ( $R$ )

粒子表面でのガス化反応、装置内での粒子同士の接触、あるいは粒子と装置壁との接触などによってしばしば粒子径が減少する。いま一つの粒子に着目すると、賦活前後の粒子径  $R_0$ 、 $R$  と賦活率  $X_c$  の間には次の式が成立する。

$$(4/3)\pi R_0^3 \gamma_{B0} (1-X_c) = (4/3)\pi R^3 \gamma_B \quad (1.4)$$

ここで、 $r_{B0}$  は賦活開始時の粒子密度である。上式を整理すると  $R/R_0$  は  $r_B/r_{B0}$  と  $X_c$  の関数として表わせる。

$$R/R_0 = \left( \frac{1-X_c}{\gamma_B/\gamma_{B0}} \right)^{1/3} \quad (1.5)$$

(3) 灰分含有率 ( $\omega$ )

Appendix 1.1 に示すように、粒子径が減少すると、粒子の表面近傍に存在する灰分の大部分は粒子の表面から脱離する。そこで近似として、粒径の減少に伴い粒子の表面近傍に存在する灰分はすべて脱離すると考える。このように考えると、賦活率が  $X_c$  である活性炭の灰分含有率  $\omega$  は次の式で表わされる。

$$\omega = \frac{\text{粒子中の灰分の重さ}}{\text{粒子1個の重さ}} = \frac{(4/3)\pi R^3 \gamma_{B0} \omega_0}{(4/3)\pi R^3 \gamma_B} \quad (1.6)$$

上式を整理すると次の式が得られる。

$$\omega = \frac{\omega_0}{\gamma_B/\gamma_{B0}} \quad (1.7)$$

ここで、 $\omega_0$  は賦活開始時の灰分含有率である。

(4) 外部燃焼率 ( $X_{out}$ ) と内部賦活率 ( $X_{in}$ )

粒子径が減少すると粒子表面近傍に存在していた炭素と灰分が脱離して重量が減少する。しかし、この重量減少は細孔の発達には寄与しない。賦活率  $X_c$  のうち、粒子表面における重量減少率を外部燃焼率  $X_{out}$  として表わすと、 $X_{out}$  は次式のよう  
に書ける。

$$X_{out} = \frac{(4/3)\pi(R_0^3 - R^3)\gamma_{B0}}{(4/3)\pi R_0^3 \gamma_{B0}} = 1 - \frac{1 - X_c}{\gamma_B / \gamma_{B0}} \quad (1.8)$$

一方、半径  $R$  の粒子内での重量減少率を内部賦活率  $X_{in}$  で表わすと、 $X_{in}$  は  $X_c$  から  $X_{out}$  を差し引けば得られる。

$$X_{in} = (1 - X_c)(\gamma_{B0} / \gamma_B - 1) \quad (1.9)$$

(5) 全細孔容積 ( $V$ )

賦活開始時の 1 g の試料 (g-starting material, g-s.m. と略記) を基準にして賦活率  $X_c$  における全細孔容積  $V$  を考える。 $V$  は半径  $R$  の粒子内で生成した細孔容積と、賦活開始時に半径  $R$  の粒子内に存在していた細孔容積の和で与えられる。内部賦活率  $X_{in}$  を用いると  $V$  は次のように表わせる。

$$V = \left( \begin{array}{c} \text{半径 } R \text{ の粒子内部で} \\ \text{生成した細孔容積} \end{array} \right) + \left( \begin{array}{c} \text{半径 } R \text{ の粒子内に} \\ \text{最初から存在した細孔容積} \end{array} \right)$$

$$= \frac{X_{in}}{\rho_c} + V_0 (R/R_0)^3 \quad (1.10)$$

ここで、 $\rho_c$  は炭素の密度、 $V_0$  は賦活開始時の細孔容積である。 $R/R_0$  に式(1.5)の関係を代入すると、式(1.10)は次のように書ける。

$$V = \frac{X_{in}}{\rho_c} + V_0 \frac{(1 - X_c)}{\gamma_B / \gamma_{B0}} \quad (1.11)$$

(6) 炭素基準の反応率 ( $X_f$ )

実際に賦活ガスと反応するのは炭素のみであるので、反応速度などを検討する場合には炭素のみの反応率  $X_f$  を知る必要がある。 $\omega$  が与えられると  $X_f$  は次式で

計算できる。

$$X_f = 1 - \frac{1-\omega}{1-\omega_0}(1-X_c) \quad (1.12)$$

$\omega$  は、式(1.7)より  $r_B$  の関数であるので、 $X_f$  は  $r_B$  と  $X_c$  の関数として表現できる。

以上、式(1.4)～(1.12)によって、粒子半径、灰分含有率、全細孔容積などの賦活に伴う変化が賦活率  $X_c$  と粒子密度  $r_B$  の関数として表現することができた。

### 1.2.2 工業的賦活装置へのモデル式の適用

ロータリーキルン、流動層、多段炉などの工業賦活装置では、試料を連続的に供給して賦活を行うため、先にも述べたように賦活率  $X_c$  を決めるのは容易でない。そこで、式(1.4)～(1.12)で示されたモデル式を適用するには、賦活率  $X_c$  を他の測定が容易な特性値で置き換えねばならない。

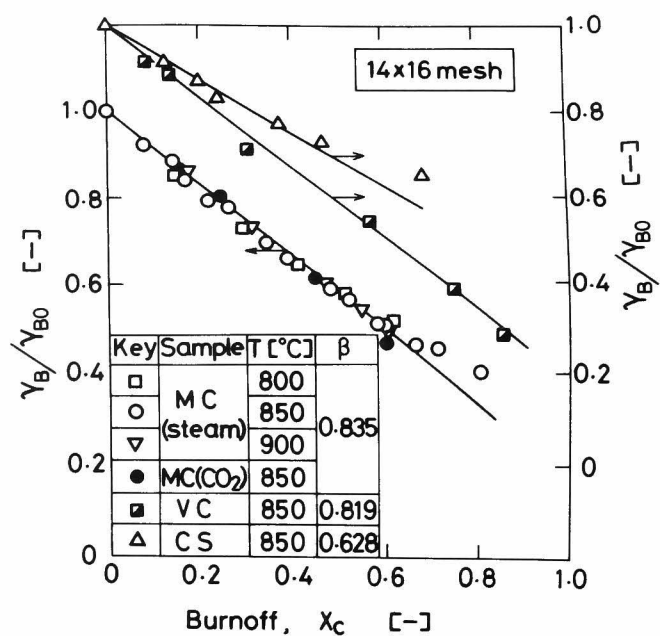
本研究で測定した諸特性のうちでは、粒子密度が比較的容易に測定でき、また賦活の程度と密接な関連があると考えられた。そこで、実測した粒子密度を賦活率に対して点綴してみた結果を図1.2aに示す。その結果、いずれの試料についても  $r_B/r_{B0}$  と  $X_c$  の間にはほぼ直線関係が成立した。さらにMCの場合、賦活ガスと賦活温度に無関係に一本の直線で表現できた。このような直線関係が成立するのは本研究で用いた試料についてのみとも考えられたので、他の研究者の実測値についても検討を加えた。図1.2bにKawahataら<sup>6)</sup>、Marshら<sup>10)</sup>およびJüntgen<sup>4)</sup>が測定した結果を示したが、いずれの場合も  $r_B/r_{B0}$  と  $X_c$  の間には直線関係が成立した。したがって、本研究で見いだされた  $r_B/r_{B0}$  と  $X_c$  の関係は一般性があるものと考えられ、次のように表現できる。

$$\gamma_B/\gamma_{B0} = 1 - \beta X_c \quad (1.13)$$

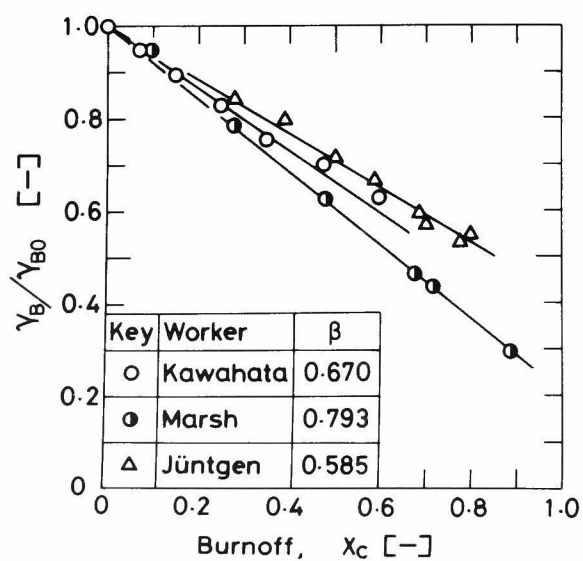
ここで、 $\beta$  は試料によって決まる定数と考えられ0と1の間の値をとる。図1.2a、1.2b中には  $\beta$  の値も示されているが、いずれも1よりは小さい。式(1.5)より明らかのように、賦活に伴って粒子径が変化しない場合には  $\beta$  の値はちょうど1になる。 $\beta$  の値が小さいほど粒子径が大きく減少するので、 $\beta$  は粒子径減少の度合を表わすパラメータと考えることができる。

小型の回分式賦活装置で実験を行いあらかじめ  $\beta$  の値を決定しておけば ( $\beta$  の





(a) 本研究の結果



(b) 他の研究者の結果

図 1.2 粒子密度と賦活率の関係

決定には  $r_{B0}$  の他に任意の賦活率で一つ  $r_B$  を測定すれば十分である ) , 式(1.4) ~ (1.12) は, 式 (1.13) の関係を利用して  $X_c$  のみあるいは  $r_B/r_{B0}$  のみの関数として表現できる。表 1.3 に  $X_c$  のみの関数として表わした場合の結果を一括して示した。これらの関係式を利用すると, 賦活装置の出口において粒子密度のみを測定すれば細孔容積, 粒子径, 灰分含有率などの変化を予測することが可能となる。\*)

Table 1.3 Equations for predicting properties

$X_c$	=	$\frac{1 - \gamma_B/\gamma_{Bo}}{\beta}$	(1.14)
$R/R_0$	=	$\left(\frac{1 - X_c}{1 - \beta X_c}\right)^{1/3}$	(1.15)
$\omega$	=	$\frac{\omega_0}{1 - \beta X_c}$	(1.16)
$X_{in}$	=	$\frac{\beta X_c (1 - X_c)}{1 - \beta X_c}$	(1.17)
$X_{out}$	=	$\frac{(1 - \beta) X_c}{1 - \beta X_c}$	(1.18)
$V$	=	$\frac{X_{in}}{\rho_c} + V_0 \left( \frac{1 - X_c}{1 - \beta X_c} \right)$	(1.19)
$X_f$	=	$\frac{X_c}{1 - \omega_0} \left[ 1 - \frac{\omega_0 (1 - \beta)}{1 - \beta X_c} \right]$	(1.20)

### 1.3 モデルの妥当性の検討

表 1.2 に示した実験条件下で賦活して得られた活性炭の  $\omega$ ,  $r_B$ ,  $r_t$ ,  $V$ ,  $V_a$ ,  $V_i$  を一括して表 1.4 a ~ 1.4 h に示す。ここではこれらの実測値とモデル式による計

\*) 工業的に広く用いられているロータリーキルン, 移動層型賦活装置では, 粒子の流れは押し出し流れに近いので問題はないが, 粒子の滞留時間に分布が存在する場合, 装置出口で測定される  $\eta_B$  は平均的な値である。しかし, 滞留時間の分布が与えられれば, 式 (1.14) ~ (1.20) を利用して反応器出口における諸特性の平均値を知ることは可能と考えられる。

Table 1.4 Properties of activated carbons produced by activation reaction

4a) MC activated by steam at 850 °C(14x16 Tyler mesh)

t [min]	X <sub>C</sub> [ - ]	ω [ - ]	γ <sub>B</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	γ <sub>t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	V [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sup>a</sup> [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sub>i</sub> [cm <sup>3</sup> /g-sm]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g-sm]	R [mm]
0	0	0.138 = ω <sub>0</sub>	1.30 = γ <sub>BO</sub>	1.60	0.145	0.103	0.042	256 <sup>b</sup>	0.49
4	0.080	0.140	1.19	1.68	0.224	0.144	0.080	178(269) <sup>b</sup>	0.51
8	0.135	0.160	1.14	1.90	0.299	0.170	0.129	231	0.48
15 <sup>a</sup>	0.169	0.158	1.10	1.92	0.326	0.213	0.113	249	-
15	0.223	0.163	1.02	1.95	0.361	0.218	0.143	283	0.50
25 <sup>a</sup>	0.265	-	1.01	1.96	0.352	-	-	-	-
40 <sup>a</sup>	0.349	0.185	0.90	2.00	0.396	0.252	0.143	314	-
30	0.394	0.205	0.86	2.01	0.406	0.251	0.155	311	-
62 <sup>a</sup>	0.484	0.233	0.76	2.02	0.423	0.262	0.161	319	-
45	0.522	0.268	0.73	2.04	0.416	0.244	0.172	313	0.47
82.5 <sup>a</sup>	0.582	0.275	0.66	2.07	0.428	0.281	0.147	296	-
60	0.596	0.294	0.66	2.08	0.421	0.270	0.151	285	0.45
103.2 <sup>a</sup>	0.668	0.332	0.60	2.11	0.393	0.266	0.127	251	-
90	0.719	0.413	0.59	2.15	0.349	0.233	0.116	211	0.42
120	0.809	0.585	0.52	2.39	0.288	0.202	0.086	121	0.37

a) Smaller steam flow rate(0.08g/g.min at t=0) was employed.

b) Calculated by use of adsorption isotherms for CO<sub>2</sub> at 195K.

4b) MC activated by steam at 850 °C(42x60 Tyler mesh)

t [min]	X <sub>C</sub> [ - ]	γ <sub>B</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	γ <sub>t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	V [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sub>a</sub> [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sub>i</sub> [cm <sup>2</sup> /g-sm]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g-sm]
20	0.134	1.20	1.96	0.276	0.145	0.131	282
40	0.232	1.10	1.99	0.314	0.158	0.156	310
60 <sup>a</sup>	0.241	-	-	-	-	-	326
50	0.285	1.03	1.98	0.331	0.171	0.160	343
120 <sup>a</sup>	0.366	-	-	-	-	-	334
80	0.398	0.91	2.00	0.358	0.193	0.165	346
110	0.497	0.79	2.00	0.386	0.199	0.187	337
240 <sup>a</sup>	0.563	-	-	-	-	-	312
140	0.595	0.71	2.12	0.382	0.213	0.169	299

a) Smaller steam flow rate(0.01g/g min at t=0) was employed.

4c) MC activated by steam at 850 °C(8x9.2 Tyler mesh)

t [min]	X <sub>C</sub> [ - ]	γ <sub>B</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	γ <sub>t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	V [cm <sup>3</sup> /g-şm]	V <sub>a</sub> [cm <sup>3</sup> /g-şm]	V <sub>i</sub> [cm <sup>3</sup> /g-şm]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g-şm]
15	0.263	0.93	1.87	0.399	0.258	0.141	306
30	0.445	0.78	1.95	0.425	0.264	0.161	333
45	0.550	0.71	2.01	0.410	0.286	0.124	320
60	0.636	0.56	2.08	0.472	0.304	0.168	280

4d) MC activated by steam at 800 °C(14x16 Tyler mesh)

t [min]	X <sub>C</sub> [ - ]	γ <sub>B</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	γ <sub>t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	V [cm <sup>3</sup> /g-şm]	V <sub>a</sub> [cm <sup>3</sup> /g-şm]	V <sub>i</sub> [cm <sup>3</sup> /g-şm]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g-şm]
30	0.131	1.11	1.81	0.305	0.213	0.092	243
70.5	0.293	0.94	1.97	0.389	0.225	0.164	331
113.5	0.411	0.84	2.00	0.411	0.259	0.152	357
155.5	0.514	0.75	2.03	0.408	0.243	0.165	347
206	0.617	0.67	2.08	0.391	0.220	0.171	299

4e) MC activated by steam at 900 °C(14x16 Tyler mesh)

t [min]	x <sub>C</sub> [ - ]	γ <sub>B</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	γ <sub>t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	V [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sub>a</sub> [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sub>i</sub> [cm <sup>3</sup> /g-sm]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g-sm]
10	0.178	1.12	1.91	0.302	0.200	0.102	213
15	0.237	1.05	1.96	0.339	0.218	0.121	-
21.2	0.314	0.95	2.00	0.380	0.232	0.148	285
36.2	0.471	0.78	2.04	0.422	0.256	0.166	302
46.5	0.549	0.70	2.08	0.425	0.280	0.145	292
54.0	0.608	0.63	2.08	0.437	0.271	0.166	276

4f) MC activated by CO<sub>2</sub> at 850 °C(14x16 Tyler mesh)

t [min]	x <sub>C</sub> [ - ]	ω [ - ]	γ <sub>B</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	γ <sub>t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	V [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sub>a</sub> [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sub>i</sub> [cm <sup>3</sup> /g-sm]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g-sm]
10	0.092	0.156	1.19	1.70	0.229	0.172	0.057	65.6
20	0.160	0.168	1.11	1.78	0.282	0.215	0.057	151
30	0.251	0.180	1.04	1.83	0.308	0.251	0.057	182
60	0.447	0.243	0.80	1.97	0.415	0.344	0.071	196
120	0.608	0.341	0.61	2.05	0.457	0.387	0.070	192

4g) VC activated by steam at 850 °C(14x16 Tyler mesh)

t [min]	X <sub>C</sub> [ - ]	ω [ - ]	γ <sub>B</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	γ <sub>t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	V [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sub>a</sub> [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sub>i</sub> [cm <sup>3</sup> /g-sm]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g-sm]
0	0	0.028=ω <sub>0</sub>	1.16=γ <sub>B0</sub>	1.78	0.302	0.153	0.149	303 <sup>a</sup>
5.5	0.087	0.031	1.06	1.78	0.352	0.170	0.182	560
10	0.135	0.029	1.02	1.78	0.362	0.158	0.204	551
15	0.306	0.033	0.82	1.79	0.457	0.206	0.251	538
30	0.571	0.047	0.62	1.80	0.452	0.199	0.253	420
45	0.751	0.114	0.45	1.86	0.423	0.201	0.222	292
60	0.856	0.184	0.33	1.89	0.367	0.247	0.120	180

a) Calculated by use of adsorption isotherm for CO<sub>2</sub> at 195K.

4h) CS activated by steam at 850 °C(14x16 Tyler mesh)

t [min]	X <sub>C</sub> [ - ]	ω [ - ]	γ <sub>B</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	γ <sub>t</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	V [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sub>a</sub> [cm <sup>3</sup> /g-sm]	V <sub>i</sub> [cm <sup>3</sup> /g-sm]	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g-sm]
0	0	0.021=ω <sub>0</sub>	1.05=γ <sub>BO</sub>	1.78	0.390	0.195	0.195	377 <sup>a</sup>
4	0.129	0.009	0.96	1.77	0.413	0.172	0.241	620
8	0.205	0.005	0.91	1.76	0.420	-	-	638
10	0.249	0.007	0.87	1.82	0.450	0.162	0.288	662
15	0.380	0.011	0.81	1.79	0.419	-	-	647
18.5	0.476	= 0	0.76	1.76	0.389	0.147	0.242	663
22	0.692	0.017	0.68	1.79	0.284	0.124	0.160	408
30	0.812	0.017	0.71	1.84	0.173	0.072	0.101	275

a) Calculated by use of adsorption isotherm for CO<sub>2</sub> at 195K.



算値との比較検討を行う。

図 1.2 a 中に示した  $\beta$  の値を用いると、 $R/R_0$ 、 $\omega$ 、 $X_{in}$ 、 $X_{out}$  の賦活に伴う変化はただちに計算できる。しかし  $V$  の計算には炭素の密度  $\rho_c$  が必要である。石炭、やし殻から得られるチャーでは  $\rho_c$  の値を 1.8 程度として大きな誤差は生じないが、<sup>15)</sup>ここでは  $\rho_c$  の正確な値を知るために次に示す方法で  $\rho_c$  の値を決定した。

### 1.3.1 炭素の密度の決定法

炭素の体積と灰分の体積を加え合せた体積が細孔を除外した活性炭の体積に等しいので、次の式が成立すると考えられる。

$$\frac{1}{\gamma_t} = \frac{1-\omega}{\rho_c} + \frac{\omega}{\rho_m} = \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_c}\right)\omega + \frac{1}{\rho_c} \quad (1.21)$$

ここで、 $\rho_m$  は灰分の密度であり、 $\rho_c$ 、 $\rho_m$  は賦活の進行に伴って変化せず一定であると考えている。式 (1.21) は、 $1/r_t$  を  $\omega$  に対して点綴すると直線関係が得られ、その直線の傾きと切片から  $\rho_c$ 、 $\rho_m$  の値が推定できることを示している。しかし試料によっては、賦活の初期段階において  $1/r_t$  と  $\omega$  の間に直線関係が成立しないことがある。これは、チャー中には真密度測定に用いた水の分子が侵入できないきわめて微細な細孔や、まわりを炭素（あるいは灰分）に囲まれた暗孔が存在するためであると考えられる。そのような微細孔や暗孔が存在すると、賦活の初期段階において実測した  $r_t$  は真の値を与えず、微細孔や暗孔の寄与をも含んだ密度となる。

図 1.3 に MC（粒径  $14 \times 16$  mesh，賦活温度  $850^\circ\text{C}$ ，賦活ガス水蒸気）について  $1/r_t$  を  $\omega$  に対して点綴した結果を示す。 $\omega$  が大きい範囲ではほぼ直線関係が成立し、式 (1.21) が成り立っている。しかし  $\omega$  の小さい範囲 ( $X_c < 0.2$  の範囲) では、式 (1.21) で表わされる関係より大きくはずれる。これは、MC のチャー中に微細孔あるいは暗孔が存在していることを示している。 $\rho_c$  と  $\rho_m$  の値は、 $\omega$  が大きい範囲で成立した直線関係の傾きと、直線を  $\omega = 0$  まで延長して得られた切片を利用して決定した。

またこの図から、チャーに含まれる暗孔と微細孔の容積  $v_c$  を決定できる。図 1.3 中に示した直線の  $\omega = \omega_0$  におけるたて軸の値  $1/r'_{t0}$  は、式 (1.21) より明らかにチャー 1 g に含まれる炭素と灰分の体積の和を表わしている。一方  $1/r_{t0}$  はチャー 1 g に含まれる炭素、灰分および暗孔の体積の和を表わしている。したが

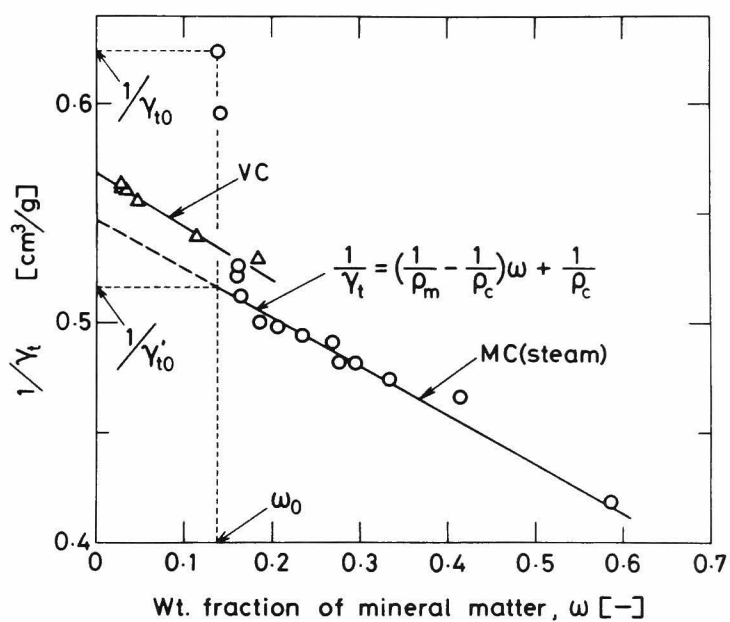


図 1.3  $\rho_c$ ,  $\rho_m$  と  $v_c$  を決定するためのプロット

Table 1.5 Estimated values of  $\rho_c$  and  $\rho_m$  [g/cm³]

Sample	$\rho_c$	$\rho_m$
MC	1.83	3.09
VC	1.76	3.32
CS	1.79*	—

\*) Averaged value of  $\gamma_t$ .

って、 $v_c$ は次の式で計算できる。

$$v_c = \frac{1}{\gamma_{t0}} - \frac{1}{\gamma'_{t0}} \quad (1.22)$$

このようにして計算した $v_c$ の値は、MCについては $0.108 \text{ cm}^3/\text{g-s.m.}$ であった。表 1.4 a 中に示した $V_0$ の実測値は $0.145 \text{ cm}^3/\text{g-s.m.}$ であるので、実際にMCのチャーに含まれる細孔容積は $0.253 \text{ cm}^3/\text{g-s.m.}$ となる。

VCについては、図 1.3 に示したように $\omega$ の全領域にわたり良好な直線関係が得られた。したがって、VCには暗孔は含まれていないと考えられた。

CSについては、表 1.3 h に示したように $\omega$ の値は非常に小さく、また $r_t$ は賦活が進行してもほとんど変化しない。したがって、この場合には $\rho_c \cong r_t$ と考えて、 $r_t$ の実測値を平均したものを $\rho_c$ とした。

表 1.5 に、決定した $\rho_c$ と $\rho_m$ の値を一括して示した。 $\rho_c$ の値は試料によって若干異なるが、ほぼ $1.8 \text{ g/cm}^3$ 程度である。

### 1.3.2 実測値とモデルによる計算値の比較

#### (1) 粒子半径

図 1.4 に、MCについて式 (1.15) で計算した $R/R_0$ と実測値の比較を示す。両者はまずまずの一致を示すが、賦活率 $X_c$ が0.6程度以上になると $R$ の値は急激に減少する。したがって、賦活率はせいぜい0.5～0.6程度に押さえるのが望ましいと考えられる。

#### (2) 灰分含有率

図 1.5 に実測値と式 (1.16) による計算値の比較を示す。 $X_c$ の大きい範囲で実測値の方が若干大きい、両者は良好な一致を示している。CSについては、先にも述べたように $\omega$ の値が非常に小さかったので実測値のみが示されている。MCについては、興味深いことに $\omega$ の実測値は賦活ガスに無関係にほぼ同じ挙動を示す。

#### (3) 外部燃焼率と内部賦活率

$X_{out}$ と $X_{in}$ については実測値に相当するものが得られないので、式 (1.17) と (1.18) による計算結果のみを図 1.6 に示す。 $X_{out}$ は $X_c$ が大きくなると単調に増加するが、 $X_{in}$ には最高値が現われる。 $X_{in}$ が最高値をとる賦活率 $(X_c)_{in, \max}$ は、式 (1.16) を微分した式から次のように得られる。

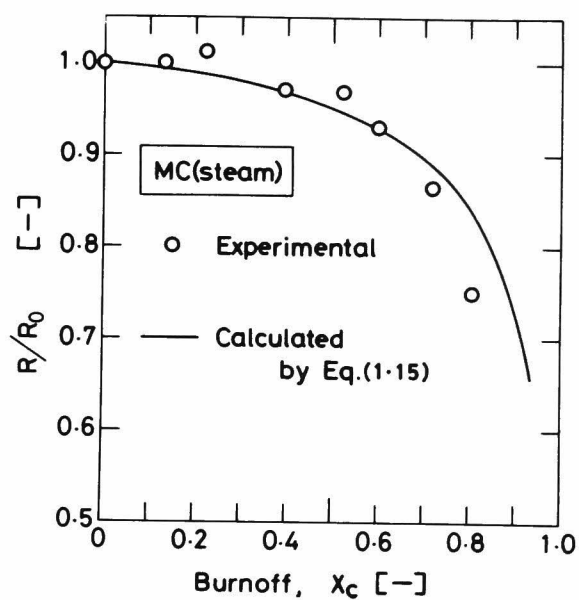


図 1.4 粒子半径の賦活に伴う変化

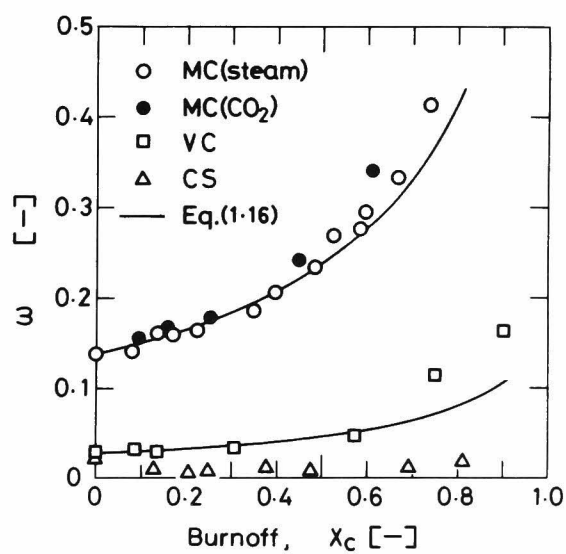


図 1.5 灰分含有率と賦活率の関係

$$(X_c)_{in,max} = (1 - \sqrt{1-\beta})/\beta \quad (1.23)$$

上式によって計算した  $(X_c)_{in,max}$  の値は、MC, VC, CSについてそれぞれ0.711, 0.702, 0.621であった。 $X_c=(X_c)_{in,max}$ において、賦活反応によって形成される細孔容積は最大値をとる。しかし細孔構造を効果的に発達させるには、 $X_{out}$ ができるだけ小さいことが望ましいことを考えると、CSの場合は0.3程度、MC, VCの場合には0.6程度に $X_c$ を押さえた方が良いと思われる。

#### (4) 全細孔容積

図1.7に、実測した $V$ の値と先に決定した $\rho_c$ を用いて式(1.20)によって計算した $V$ の値を示す。MCについて計算を行う場合には、実測した $V_0$ に先に推定した暗孔の容積 $v_c$ を加えた値( $0.253\text{ cm}^3/\text{g-s.m.}$ )を式(1.20)中の $V_0$ として用いている。実測値と計算値はMCを除いてまずまずの一致を示す。MCについても $X_c > 0.15$ となると実測値と計算値は一致する。このことより、 $X_c = 0.15$ 程度で、チャーに存在した暗孔はすべて開孔すると考えられる。

$V$ の値が最高値に達する賦活率 $(X_c)_{V,max}$ は、式(1.20)を微分して次のように表わせる。

$$(X_c)_{V,max} = \{1 - \sqrt{(1-\beta)(\rho_c V_0 + 1)}\}/\beta \quad (1.24)$$

この式によって計算した $(X_c)_{V,max}$ の値は、MC, VC, CSについてそれぞれ0.608, 0.578, 0.327であった。 $(X_c)_{V,max}$ の値は先に計算した $(X_c)_{in,max}$ より少し小さな値となるが、これはチャー中に最初存在していた細孔容積が賦活の進行につれて減少するためである。このことは、 $V_0 = 0$ と置けば式(1.24)が式(1.23)と一致することより明らかである。

実際に最適な賦活率を決定したい場合には、 $(X_c)_{V,max}$ の値と図1.6に示した $X_{in}$ と $X_{out}$ の値を参考に考えれば良い。

### 1.4 細孔構造発達に及ぼす実験条件の影響

前節までは主に基礎的な特性値の変化に注目して来たが、ここでは活性炭の非常に重要な特性値である細孔表面積および細孔容積分布について検討を加える。しかし、本章ではこれらの特性値が実験条件や賦活率によっていかに変化するかを定性的に検討するにとどめ、反応工学的モデルに基づく解析は次章にゆずる。

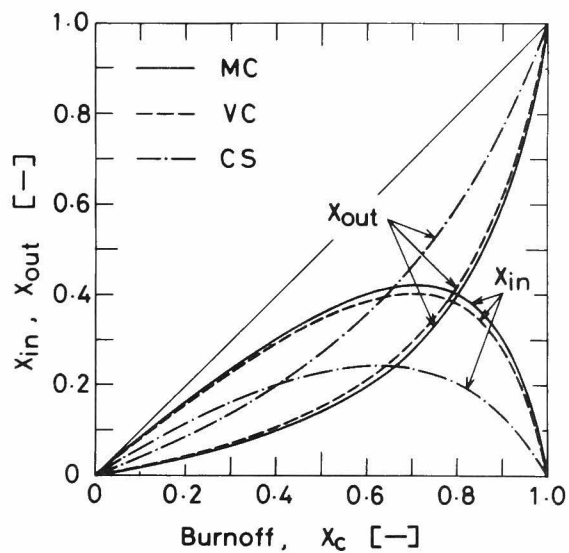


図 1.6 内部賦活率および外部燃焼率と  
賦活率の関係

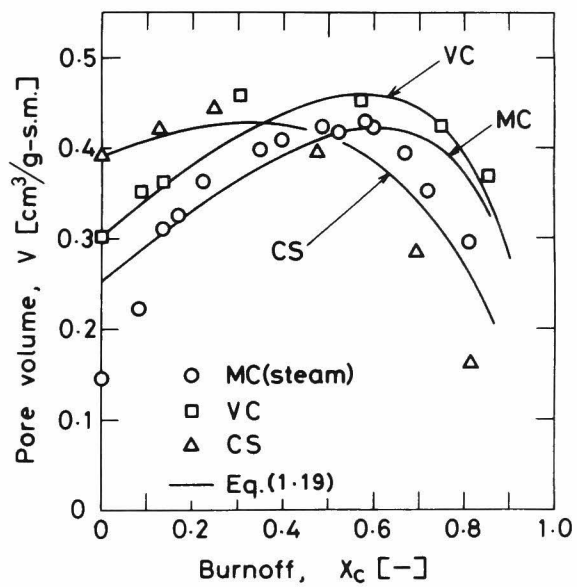


図 1.7 賦活に伴う細孔容積の変化

#### 1.4.1 細孔表面積

図 1.8 に窒素吸着等温線の一例として、MC（粒径  $14 \times 16$  mesh）を  $850^\circ\text{C}$  で水蒸気賦活して得られた活性炭に対する結果を示す。たて軸は活性炭 1 g 当りの窒素ガス（ $0^\circ\text{C}$ ， $1\text{ atm}$ ）の吸着量である。賦活率が大きくなるにつれて吸着等温線の傾きは急になり吸着量が増加する。しかし賦活率が極端に大きくなると、相対圧が低い部分での吸着量が減少し吸着等温線が交叉するようになる。これは、賦活の進行に伴って細孔構造が明らかに変化していることを示している。

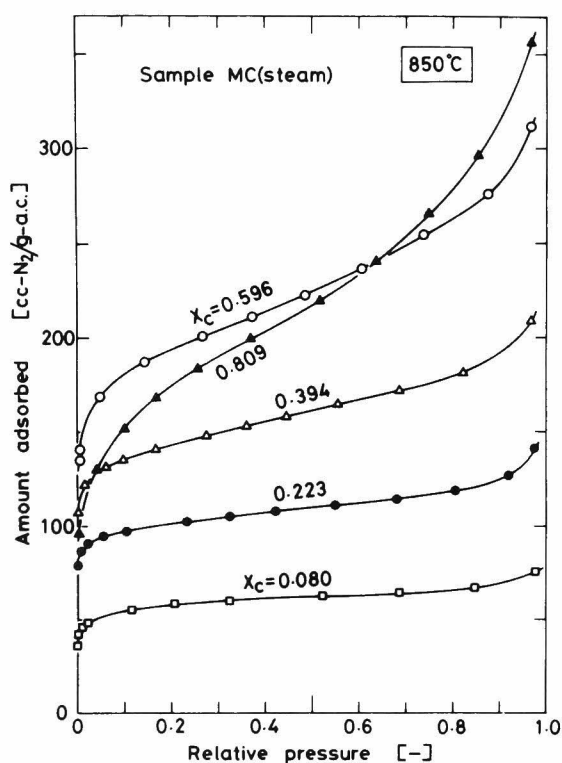
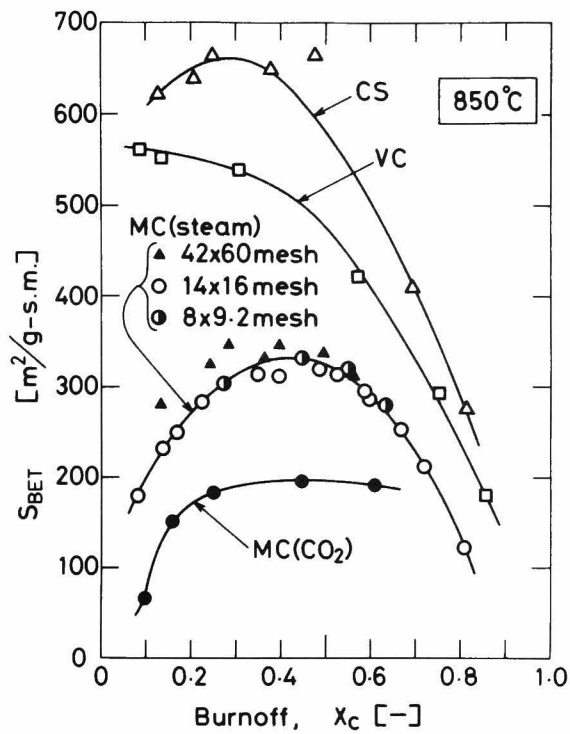


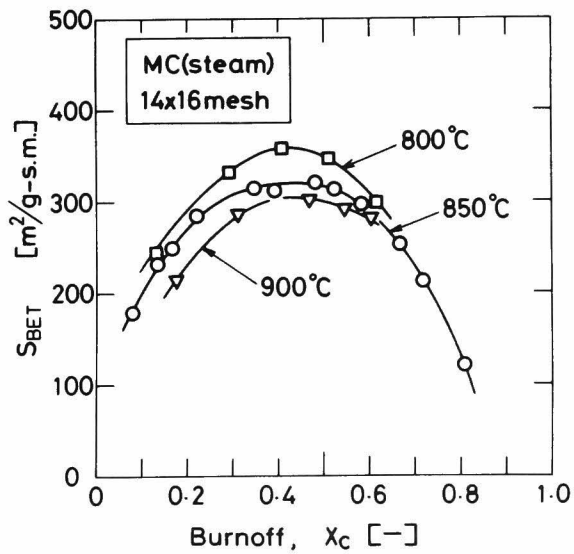
図 1.8 賦活に伴う窒素吸着等温線の変化の一例

すべての実験条件に対して計算した細孔表面積  $S_{\text{BET}}$  を表 1.4 a ~ 1.4 h 中に示す。MC, VC, CS それぞれのチャーについては  $\text{CO}_2$  の吸着等温線から計算した  $S_{\text{BET}}$  が示されている。

図 1.9 a には、 $850^\circ\text{C}$  で賦活して得られた活性炭の  $S_{\text{BET}}$  をまとめて示す。本研究で用いた三つの試料のうちでは、やし殻を原料とした CS を賦活した場合に最



(a)  $850^\circ\text{C}$ で賦活した活性炭の  $S_{BET}$



(b) 賦活温度が  $S_{BET}$  の変化に及ぼす影響

図 1.9 賦活に伴う細孔表面積の変化



も大きな細孔表面積が得られた。VCについてもかなり大きな  $S_{\text{BET}}$  が得られたが、ある程度賦活が進むと急激に減少する。MC を水蒸気賦活した活性炭は  $X_c=0.5$  程度で最大の  $S_{\text{BET}}$  を与える。図中には粒径が異なる場合の結果も同時に示されている。42×60mesh の粒径の  $S_{\text{BET}}$  が他の粒径のものに比較してやや大きいようであるが、粒径による影響は大きくないと見なせる。したがって、賦活は粒子全体にわたってほぼ均一に進行すると考えられる。

MC を  $\text{CO}_2$  で賦活した活性炭の  $S_{\text{BET}}$  は高々  $200\text{m}^2/\text{g-s.m.}$  にしか達しない。 $\text{CO}_2$  と炭素の反応速度は水蒸気と炭素の反応速度の約  $\frac{1}{3}$  ( $800^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$ ) であるので<sup>17)</sup>、賦活ガスとして  $\text{CO}_2$  を用いる方が粒子が均一にガス化され、細孔が十分に発達すると予想された。したがって、この結果は全たく予想外であった。

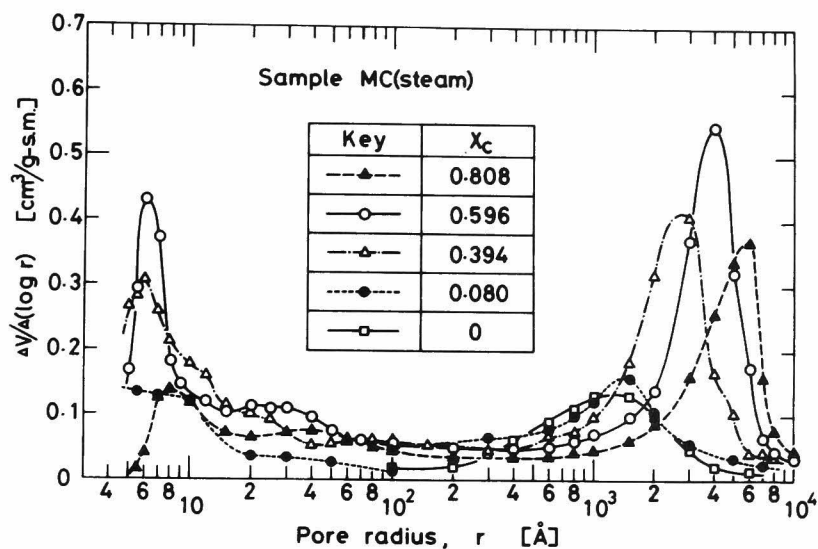
図 1.9b には、MC を三つの異なる温度で賦活した場合の  $S_{\text{BET}}$  の変化を示した。本研究で検討した温度範囲では、低温で賦活するほど大きな  $S_{\text{BET}}$  が得られた。

現在市販されている活性炭の細孔表面積は  $800 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ —活性炭程度である。それらの活性炭の賦活率は明らかではないが、仮に  $X_c \cong 0.5$  とすると、 $X_c=0.5$  における  $S_{\text{BET}}$  が  $400 \sim 500\text{m}^2/\text{g-s.m.}$  程度であると細孔表面積の面では十分市販品に匹敵する活性炭と言える。この面から考えると、CS, VC から製造した活性炭は十分市販品に匹敵するが、MC を水蒸気賦活した活性炭はやや市販品より劣るようである。

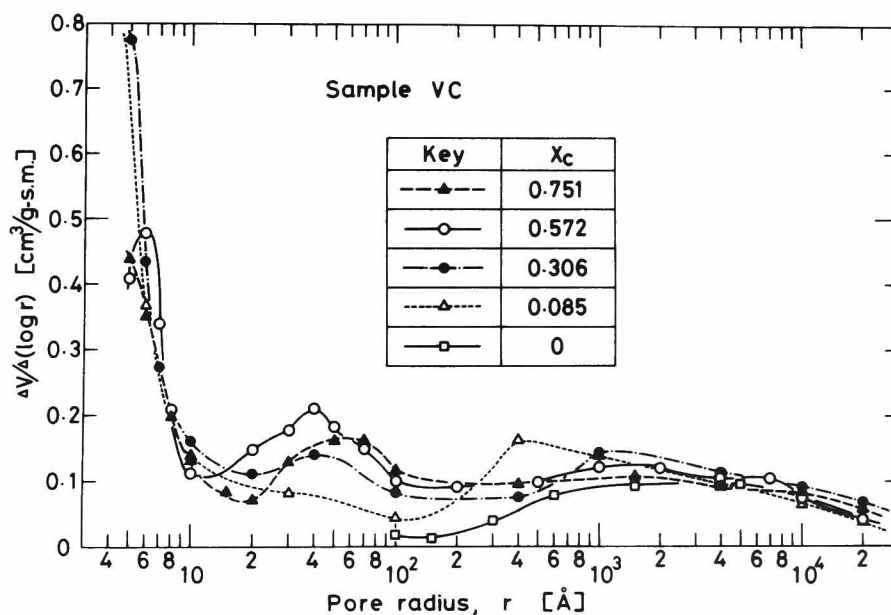
#### 1.4.2 細孔容積分布

図 1.10 a ~ 1.10 c に、三種類の試料を  $850^\circ\text{C}$  で水蒸気賦活して得た活性炭の細孔容積分布曲線を示す。また図 1.10 d には、MC を  $\text{CO}_2$  で賦活した活性炭の細孔容積分布曲線を示す。これらの図は、Appendix 1.2 に示した累積の細孔容積分布曲線を図微分して得られたものである。

図 1.10 a に示した MC を水蒸気賦活して製造した活性炭には典型的な二元構造の細孔が存在する。マクロポアについて検討すると、賦活開始時に半径  $1000\text{--}1500\text{\AA}$  付近に存在した細孔が、 $X_c$  の増加とともに細孔半径の大なる方へ移動するのが観察される。またマクロポアの容積は  $X_c=0.6$  程度で極大値を持つようである。一方ミクロポアに注目すると、半径  $6\text{\AA}$  程度の細孔の容積が、賦活の進行に伴い最初は増大し、やがて減少するのが観察される。また半径  $20 \sim 30\text{\AA}$  付近の細孔容積も  $X_c$  の増大につれて増加する。これは、グラファイト状の構造を持った炭素の

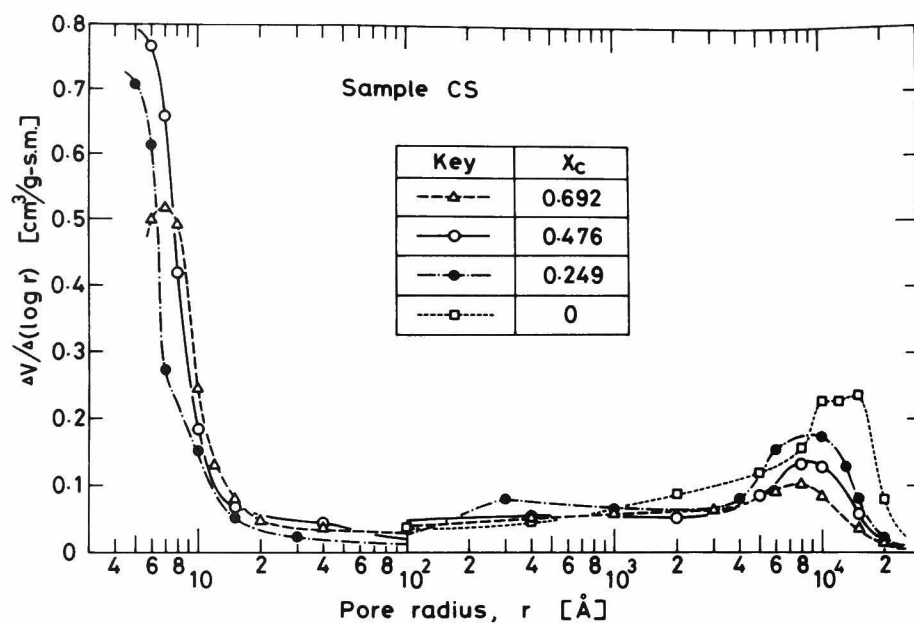


(a) 試料：MC，粒径：14×16mesh，賦活温度：850℃

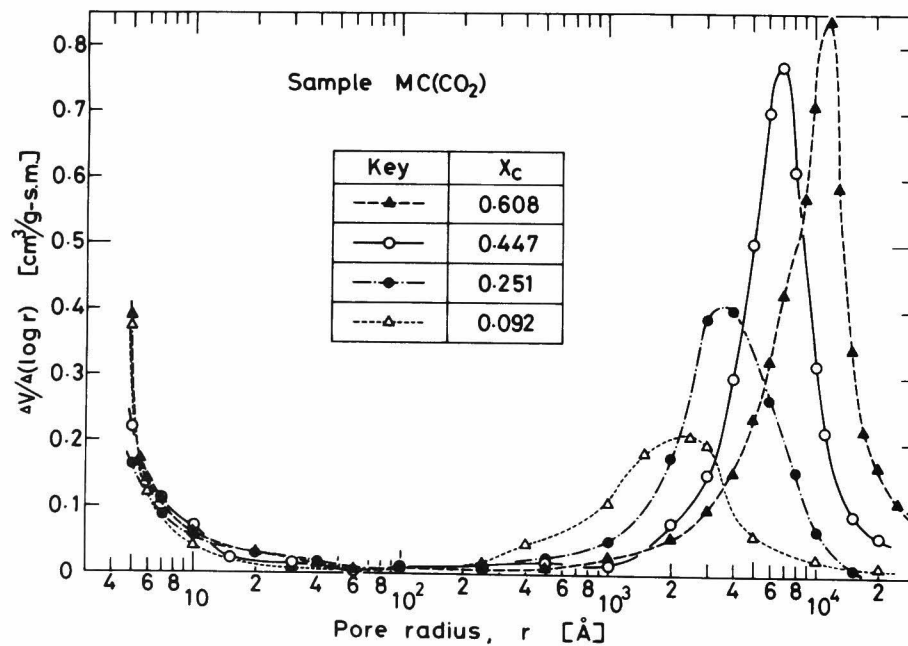


(b) 試料：VC

図 1.10 賦活に伴う細孔容積分布の変化



(c) 試料 : CS



(d) 試料 : MC (CO<sub>2</sub> で賦活)

図 1.10 賦活に伴う細孔容積分布の変化

微結晶が賦活反応によってガス化され、微結晶の間隙 ( $3.4 \text{ \AA}$  程度<sup>15)</sup>) 程度の細孔がまず生成し、ついでそれらの細孔が拡大、合一して行くためと考えられる。

図 1.10b に示した VC から製造した活性炭には、半径  $10 \text{ \AA}$  以下のマイクロポアと半径  $50 \text{ \AA}$  程度の細孔が多く存在する。また半径  $100 \text{ \AA}$  以上にもかなりの細孔が存在するが、この部分の細孔は賦活反応によって余り影響を受けないようである。

図 1.10c に示した CS から製造した活性炭にも二元構造の細孔が存在するが、マイクロポアそれも半径  $10 \text{ \AA}$  以下の微細孔の容積が圧倒的に多い。また賦活反応の進行に伴って、わずかではあるが微細孔の分布曲線が半径の大きい方へ移動している。

図 1.10d には MC を  $\text{CO}_2$  賦活した場合の結果を示している。水蒸気賦活した活性炭に比較してマイクロポアが発達せず、もっぱらマクロポアのみが発達する。また半径  $100 \sim 1000 \text{ \AA}$  程度のいわゆる遷移孔は存在しない。

次に、チャーおよび賦活ガスが細孔構造の発達に及ぼす影響を直観的に示すために、図 1.10a ~ 1.10d 中で  $X_c = 0.5 \sim 0.6$  程度にある活性炭の細孔容積分布曲線を一つの図にまとめてみた。その結果を図 1.11 に示す。試料によってマイクロポアの分布曲線の形状が大きく異なるのは、原料そのものの細孔構造が異なっているためと考えられる。また、MC のみが多くのマクロポア容積を有しているのは、

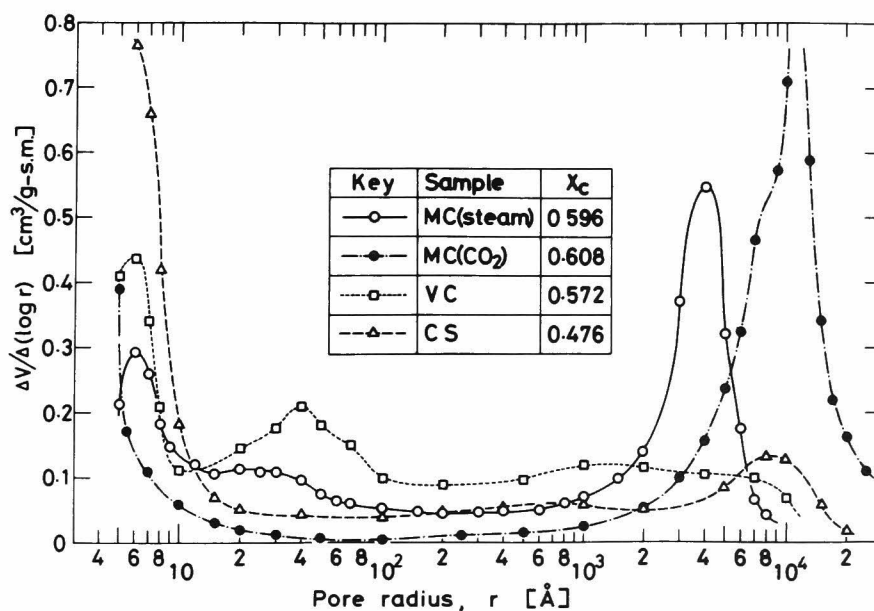


図 1.11 原料および賦活ガスが細孔容積分布に及ぼす影響

MCが1 $\mu$ 程度の微粒子を粘結剤で固めて造球して製造されているからである。MCを水蒸気賦活した活性炭とCO<sub>2</sub>賦活した活性炭の細孔構造が、図に示すように大きく異なるのは全く予想外の結果であった。CO<sub>2</sub>で賦活した場合、ミクロポアがほとんど発達しないでマクロポアのみが生長するという事実は、賦活反応がもっぱら微粒子の表面のみで起こっていることを示唆している。この原因として、一応次の二つが考えられる。

最初に考えられるのは、脱酸素装置を設けたにもかかわらずCO<sub>2</sub>中に極微量のO<sub>2</sub>が残存し、粒子表面および微粒子表面で燃焼反応が起こったとする考え方である。炭素と酸素の反応速度は、炭素とCO<sub>2</sub>のそれより $1 \times 10^5$ 倍<sup>17)</sup>(800℃、賦活ガス分圧0.1 atmにおいて)も大きい。また、賦活率がある程度以上になると、粒子の表面は灰色になり、粒子が非常にもろくなった。これらの事実を検討すると、燃焼反応が起こったとも考えられるが、今までに報告されているCO<sub>2</sub>と炭素の反応に関する多くの論文中にはこのような指摘は見あたらない。

もう一つ考えられる原因は、灰分に含まれるある種の金属によって炭素とCO<sub>2</sub>の反応が微粒子の表面において促進されたということである。このような場合には当然マクロポアのみが発達する。

上記のいずれの原因によるものかを検討するために、VC炭についても2,3の試料をCO<sub>2</sub>で賦活してみた。その結果は図には示されていないが、製造した活性炭の細孔表面積は水蒸気賦活した活性炭とほぼ同じであった。また、粒子の表面も灰色にはならなかった。これらの事実より、MC炭をCO<sub>2</sub>で賦活するとミクロの細孔構造が発達しないのは、MC炭中に含まれる灰分の触媒作用による局所的な反応の促進が主な原因であると予想された。しかし、このように結論するには、もっと多くの試料について検討を行い、いかなる金属が触媒作用を及ぼしているのかを明らかにする必要がある。この点は今後の検討課題である。

現時点では、上記のいずれの原因によるものかは結論できない。

Appendix 1.2に、参考として走査型電子顕微鏡で撮影したチャーおよび活性炭の写真を示した。それらの写真から多孔性構造が発達している様子が観察できるが、ミクロポアの発達の様子までは観察できない。

## 1.5 細孔構造と吸着性能の関連

製造した活性炭について、DBS水溶液の吸着平衡と粒内拡散係数を測定し、吸

着性能と細孔構造の関連について検討を加えた。次に、測定した吸着平衡関係と粒内拡散係数を用いて活性炭を固定層吸着塔に用いる場合の破過曲線を推定し、賦活率および細孔構造との関連性について検討した。

#### 1.5.1 吸着平衡関係と粒内拡散係数

図 1.12 に MC ( 粒径  $14 \times 16$  mesh ) を  $850^\circ\text{C}$  で水蒸気賦活した活性炭に対する DBS 水溶液の吸着平衡関係を示す。図のたて軸は賦活開始時の試料 1g を基準にした吸着量を表わしている。賦活率が増すにつれて吸着量は増大するが、 $X_c=0.5 \sim 0.6$  程度で最大値をとり以後は減少する。 $X_c=0.394$  と  $0.809$  の活性炭に対する吸着平衡関係を比較すると、高濃度域 ( $C > 10\text{mg}/\ell$ ) では両者の吸着量は大きな差はないが、低濃度域では賦活率の小さい  $X_c=0.394$  の活性炭の方が吸着量が大きい。これは、賦活が進むと低濃度域の吸着に有効なミクロポアが減少することを示している。

平衡関係は、図中に示したようにすべて Langmuir 式で整理できた。一方、MC を  $\text{CO}_2$  で賦活した活性炭、CS を水蒸気賦活した活性炭の吸着平衡関係は Freundlich 式で整理できた。図 1.10 a ~ 1.10 d に示した細孔容積分布と比較検討してみると、CS および  $\text{CO}_2$  で賦活した MC のように半径  $10\text{\AA}$  以下のミクロポアが多く存在する場合は Freundlich 式で整理でき、水蒸気賦活した MC のように半径数十  $\text{\AA}$  程度の細孔がかなり存在する場合は Langmuir 式で整理できるようである。

DBS が吸着するのは DBS の分子径 ( 分子を球状と仮定すると  $11.0\text{\AA}$  ) 以上の細孔であると考えられるので、DBS の吸着量と細孔半径  $5.5\text{\AA}$  以上の細孔表面積  $S_{\text{cum}}$  の関係を検討した。しかし吸着量は平衡濃度によって変化するので、平衡濃度  $C = 100\text{mg}/\ell$  に対応する吸着量について検討した。図 1.13 に吸着量と  $S_{\text{cum}}$  を  $X_c$  に対して点綴した結果を示す。賦活の初期段階を除くと、 $S_{\text{cum}}$  と吸着量はほぼ同じ増減の傾向を示す。したがって、ある程度の賦活によって細孔が拡大すると、吸着量と  $S_{\text{cum}}$  には非常に良い相関関係が成立すると考えられる。

液相吸着においては、吸着質は細孔拡散あるいは表面拡散の機構で粒子内部へ拡散すると考えられている。第 5 章で述べるように DBS については表面拡散が支配的と考えられたので、第 4 章で述べる手順に従って表面拡散係数  $D_s$  を算出した。 $D_s$  の値は液濃度によって大きく変化する場合があるので、本実験では初濃度は  $50\text{mg}/\ell$  に統一し、平衡濃度もほぼ同じになるように調整して液濃度の影響を

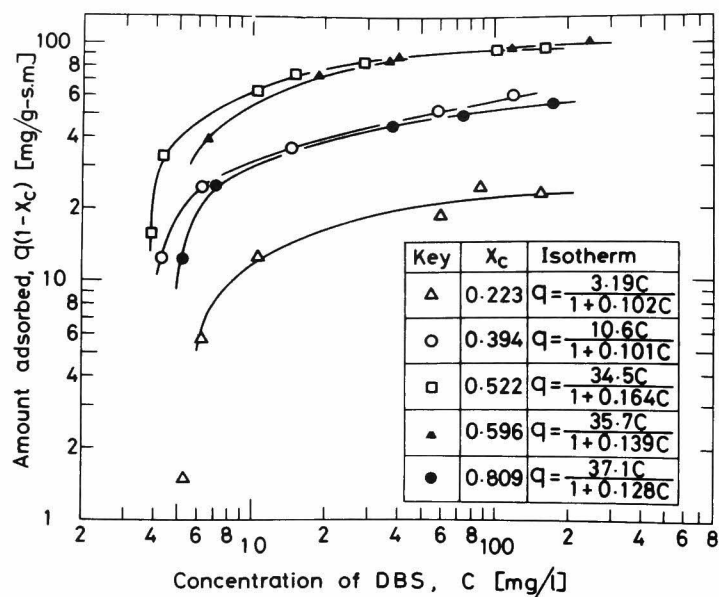


図 1.12 活性炭の DBS 水溶液に対する吸着平衡関係  
(試料: MC, 粒径:  $14 \times 16$  mesh,  $850^\circ\text{C}$  で水蒸気賦活)

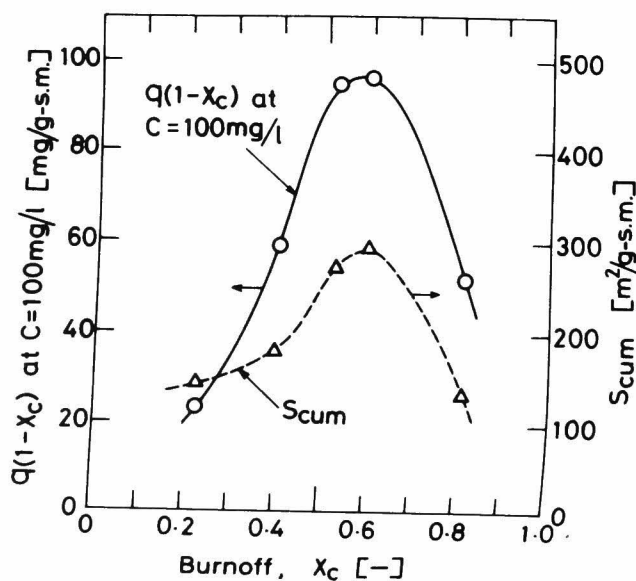


図 1.13 DBS 吸着量および累積細孔表面積の  
賦活に伴う変化

少なくした。決定した  $D_s$  の値を図 1.14 に示す。図の横軸は  $S_{cum}$  である。図には MC と VC に対する  $D_s$  が同時に示されているが、原料が異なるにもかかわらず、 $S_{cum}$  に対して点綴するとほぼ同様の傾向を示した。

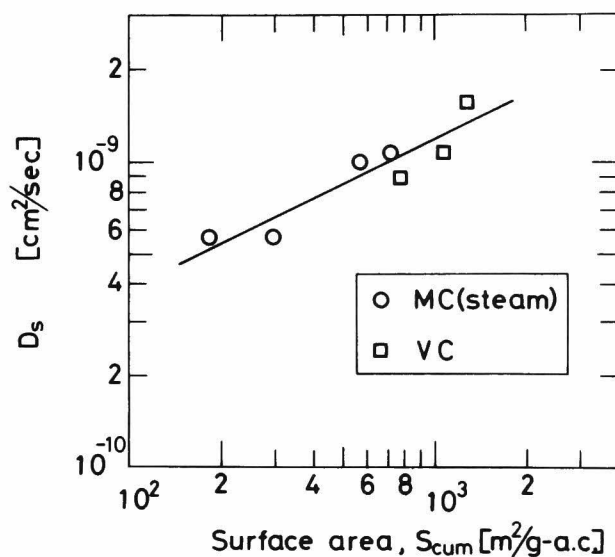


図 1.14 表面拡散係数と累積細孔表面積の関係

### 1.5.2 固定層吸着塔の性能

吸着平衡関係を実測した結果、MC を水蒸気賦活した活性炭については  $X_c = 0.5 \sim 0.6$  で吸着量が最大になるのが明らかになった。しかし、活性炭の性能は吸着装置に用いた場合の効率によって最終的に決定される。吸着装置の効率は平衡関係と物質移動速度に左右される。

いま、固定層吸着塔で DBS 水溶液を処理する場合を例にとって考える。先に決定した吸着平衡関係と  $D_s$  の値を用いると、第 5 章で詳述する固定層吸着塔の設計法によって破過曲線を推定できる。操作条件として、DBS 水溶液の吸着塔入口での濃度  $C_0 = 50 \text{ mg/l}$ 、通液速度（空塔速度） $u$  は  $1 \text{ m/hr}$  とする。さらに比較の基準として、賦活開始時（ $X_c = 0$ ）において  $1 \text{ m}$  の高さに充填された活性炭量を採用する。したがって、例えば  $X_c = 0.5$  では活性炭の重量は当初の半分に、また充填層高も  $1 \text{ m}$  よりは小さくなっている。このような比較基準を選ぶことによ



って初めて最適の賦活率を見い出すことができる。表 1.6 に、賦活の進行に伴う充填高さ  $z$  の変化、および他の実験条件が示されている。ここで、 $z$  の計算に必要な充填密度  $\rho_b$  は実測していないので、文献<sup>14)</sup>を参考にして仮定した。これらの実験条件に対して計算した破過曲線を図 1.15 に示す。計算法の詳細については Appendix 5.2 に示した。図からわかるように  $X_c$  の増加につれて破過曲線の勾配は急になり、吸着塔の性能が飛躍的に増大する。しかし、 $X_c$  が 0.5 を越すと大きな増加は見られない。またこの図から明らかなように、最適の賦活率は  $X_c = 0.5$  程度である。

Table 1.6 Operating conditions and calculated results for fixed-bed adsorbers.

$x_c$ [ - ]	$\rho_b^*$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\epsilon_b$ [ - ]	$\gamma_B$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$z$ [ m ]	$R$ [mm]	$S_{cum}$ [m <sup>2</sup> /g-s.m.]	$\zeta$ [ - ]	$t_B$ [hr]
0.223	0.61	0.40	1.024	0.994	0.536	144	17.8	194
0.394	0.51	0.40	0.855	0.927	0.523	181	6.54	696
0.522	0.43	0.41	0.734	0.867	0.509	273	2.24	1312
0.596	0.38	0.42	0.656	0.829	0.500	291	1.90	1329

\*) Assumed values

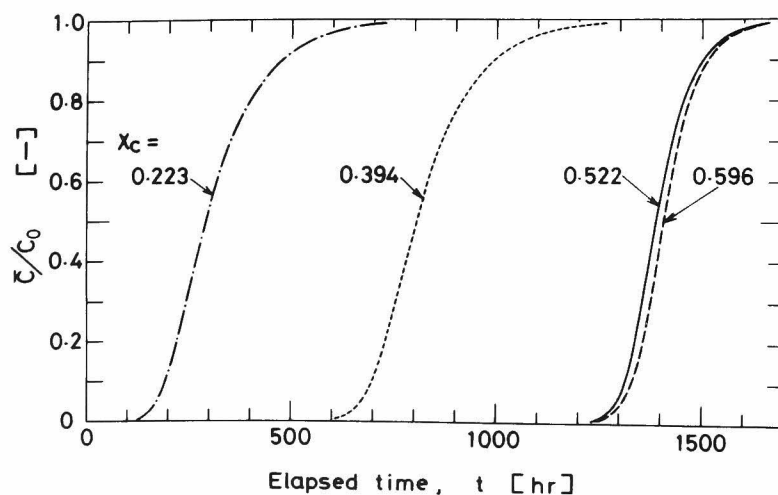


図 1.15 賦活率の異なる活性炭に対する破過曲線

表 1.6 には  $S_{cum}$  の値と、破過濃度  $C_B = 0.1 C_0$  として算出した破過時間  $t_B$  が示されている。 $S_{cum}$  は賦活を行っても 2 倍程度にしかないが、 $t_B$  は 6 倍以上にも達する。また、表 1.6 中に示されているパラメータは、液境膜内の物質移動速度と粒内拡散速度の比を表わす。液境膜の物質移動速度は  $X_c$  が増加しても大きく変化しないが、 $D_s$  の値は  $X_c$  が増すと増加するので  $\zeta$  の値は  $X_c$  の増加につれて減少する。 $\zeta$  の値が小さいほど破過曲線の傾きは急になり、破過曲線の性能が向上することになる。これらの事実から、賦活反応によって平衡吸着量が増加するとともに、細孔構造の変化によって  $D_s$  が増加するので、飛躍的に  $t_B$  の値が増加したと考えられる。

## 結 言

- (1) 賦活反応に伴う活性炭の灰分含有率、粒子径、細孔容積などの変化を賦活率と粒子密度を用いて記述する簡単なモデルを提出した。さらに、多くの実験結果を検討したところ、粒子密度が賦活率の増加につれて直線的に減少するのが見い出された。上の二つの事実より、粒子密度のみを測定すれば灰分含有率、粒子径、細孔容積などの変化を推定できることがわかった。三種類のチャーから製造した活性炭について、実測した諸特性値と本モデルによる計算値を比較したところ両者は良好な一致を示し、モデルの妥当性が示された。本モデルは、賦活率を測定するのが困難な工業的賦活装置において特に有益なモデルである。
- (2) 賦活反応に伴う細孔表面積、細孔容積分布の変化を詳細に検討したところ、細孔構造は原料によって大きく異なるのが明らかになった。また意外なことに、賦活ガスによって細孔構造の発達する様子は大きく異なり、賦活ガスとしては  $CO_2$  よりも水蒸気の方が適当と考えられた。
- (3) 製造した活性炭に対する DBS 水溶液の平衡吸着量は賦活率が増すにつれ 6～7 倍にも増加し、賦活率が 0.5～0.6 程度で最大値をとった。また、表面拡散係数は賦活率の増加につれて 2 倍程度に増加した。

実測した吸着平衡関係と粒内拡散係数を用いて固定層吸着塔の破過曲線を計算したところ、賦活を行うことによって吸着塔の性能が大きく増大するのが明らかになり、活性炭製造における賦活反応の重要性が明らかになった。

## 〔 Appendix 1.1 〕 賦活に伴う活性炭の灰分含有量の変化

賦活に伴って粒子径が減少すると、粒子の表面近傍に存在した灰分の一部は粒子表面に付着して残留するが残りの灰分は粒子の表面から脱離すると予想される。しかし、残留する灰分と脱離する灰分のいずれが多いかは明らかでない。そこで、灰分の挙動について次の2つの極限のモデルを考え、実際の灰分の挙動がいずれのモデルに近いかを検討した。

### (a) 灰分脱離モデル

粒子径が減少するに伴い、粒子の表面近傍に存在した灰分がすべて脱離すると考える。この場合、式(1.16)が成立する。

$$\omega = \omega_0 / (1 - \beta X_c) \quad (1.16)$$

### (b) 灰分付着モデル

粒子に含まれている灰分は粒子径が減少しても全く脱離せずすべて粒子に付着して残留すると考える。この場合 $\omega$ は

$$\omega = \frac{\text{(粒子1個に最初含まれていた灰分の重さ)}}{\text{(粒子1個の重さ)}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3 \gamma_{B0} \omega_0}{\frac{4}{3}\pi R_0^3 \gamma_{B0} (1 - X_c)} \quad (1A.1)$$

と表わせて

$$\omega = \omega_0 / (1 - X_c) \quad (1A.2)$$

が得られる。

図1A.1に式(1.16)、(1A.2)による計算値と実測値を比較した結果を示す。予想された通り、実測値は両極限を想定したモデルによる計算値の中間に位置する。しかし、どちらかと言えば灰分脱離モデルに近い。したがって、本研究では灰分脱離モデルを用いて議論を進める。

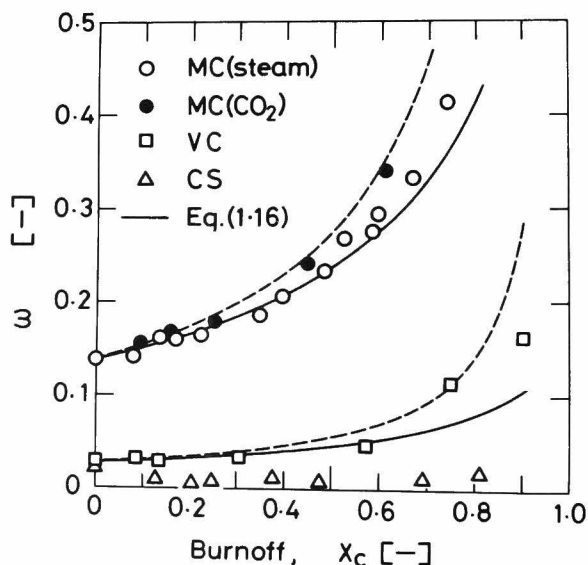


図 1A.1 灰分脱離モデル(—), 灰分付着モデル(---)と実測値の比較

〔 Appendix 1.2 〕 製造した活性炭の累積細孔容積分布

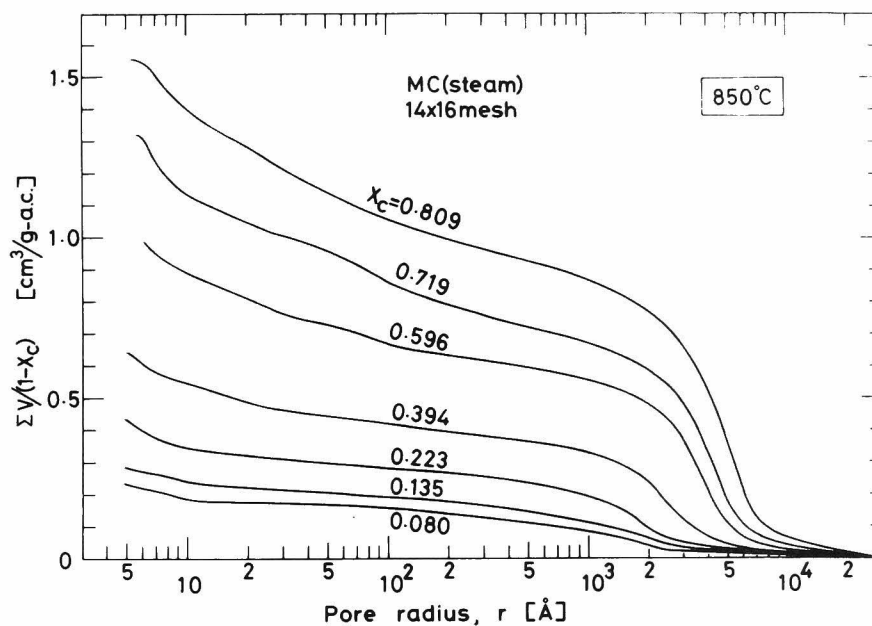


図 1A.2 MC ( 14 × 16 mesh ) を 850 °C で水蒸気賦活した活性炭

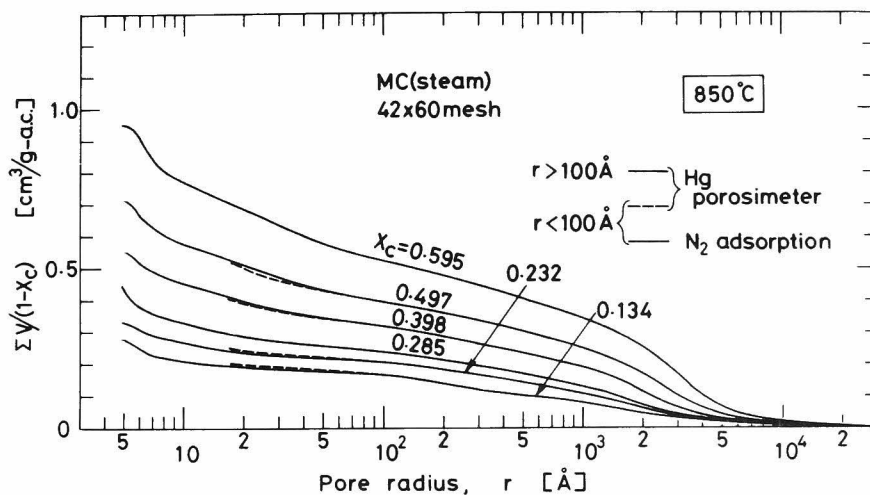


図 1A.3 MC ( 42 × 60 mesh ) を 850 °C で水蒸気賦活した活性炭

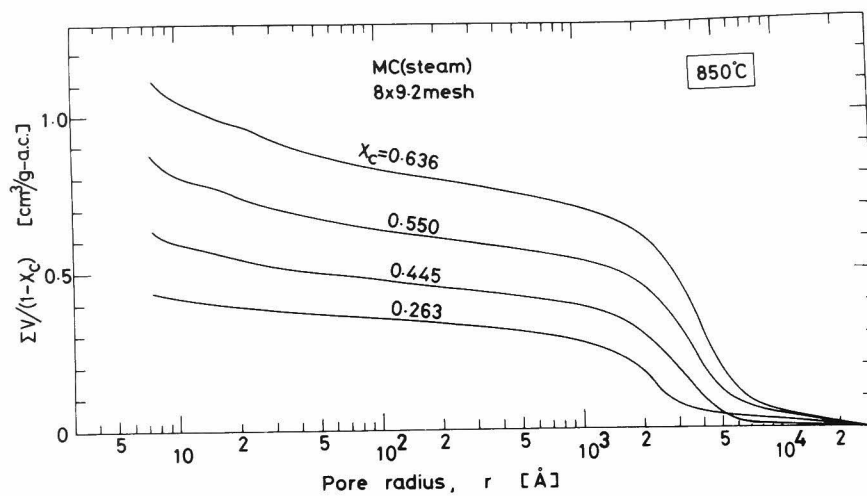


図 1A.4 MC ( 8×9.2 mesh ) を 850℃ で水蒸気賦活した活性炭

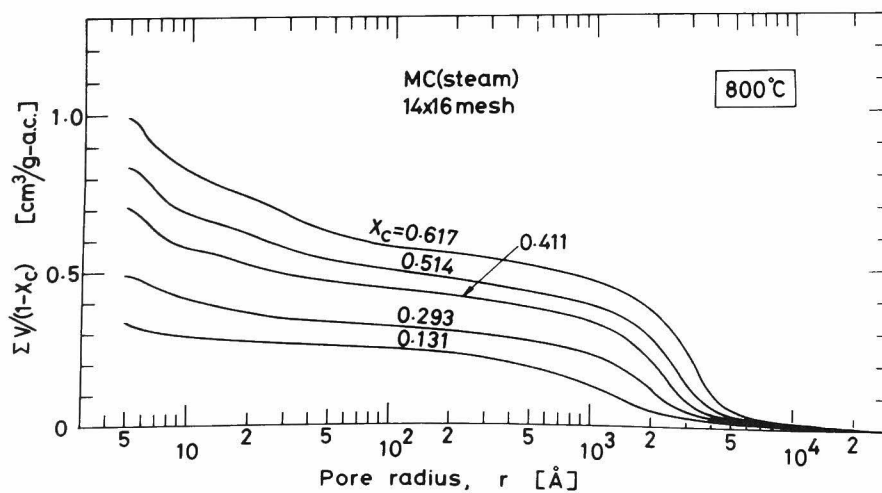


図 1A.5 MC ( 14×16 mesh ) を 800℃ で水蒸気賦活した活性炭

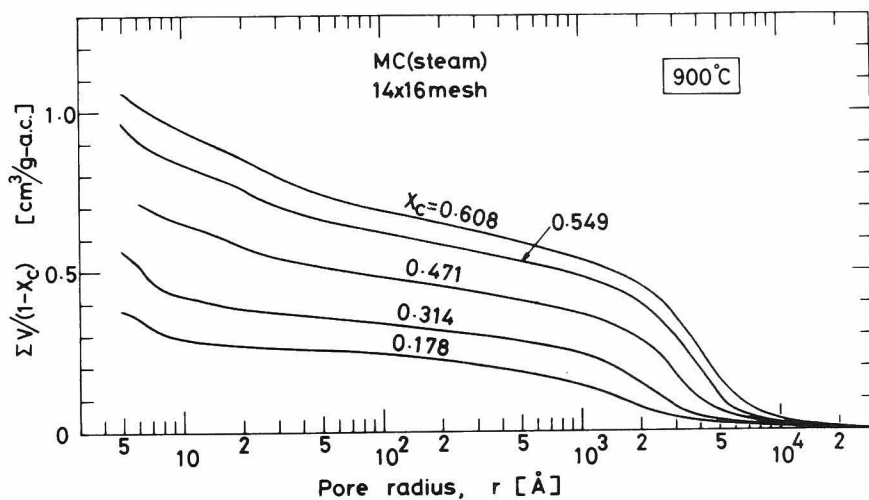


図 1A.6 MC ( 14×16mesh ) を 900℃ で水蒸気賦活した活性炭

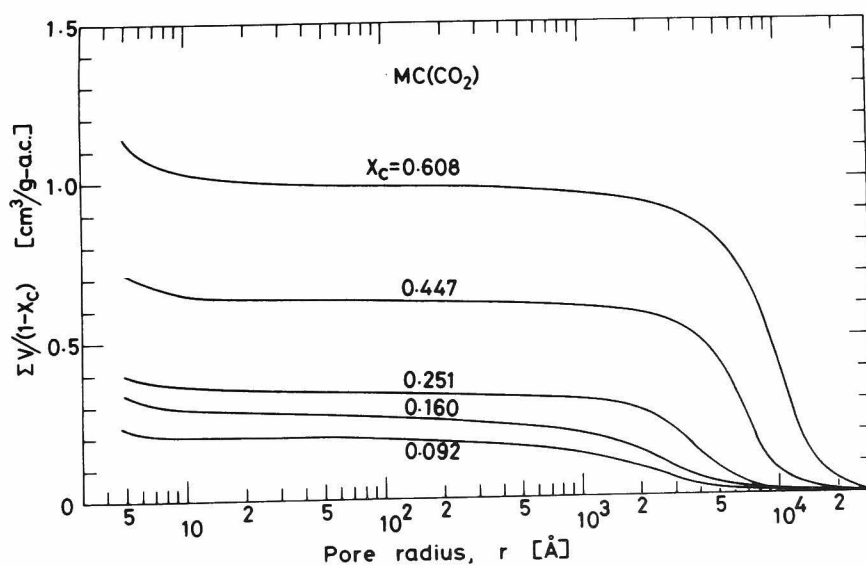


図 1A.7 MC ( 14×16mesh ) を 850℃ で CO₂ 賦活した活性炭

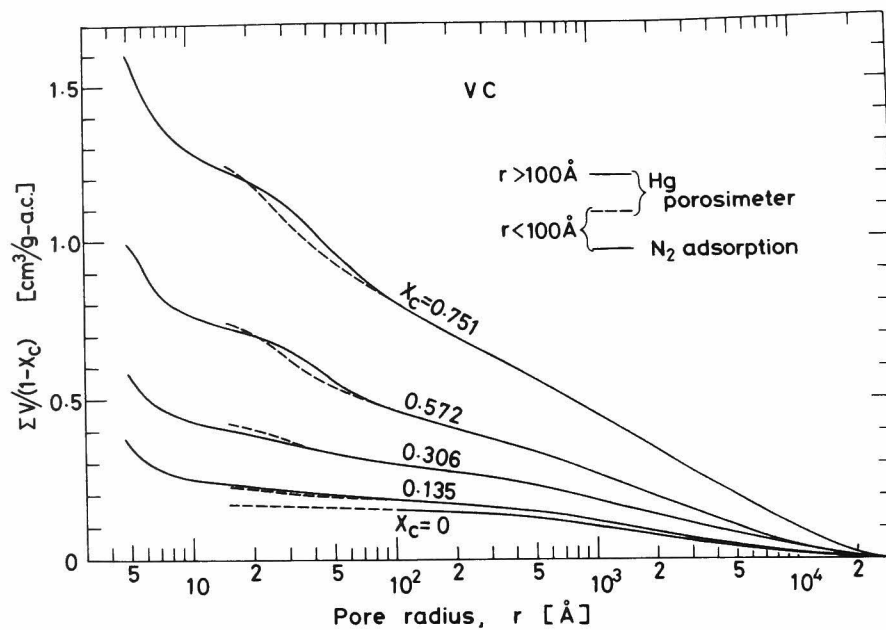


図 1A.8 VC (14×16mesh) を 850℃ で水蒸気賦活した活性炭

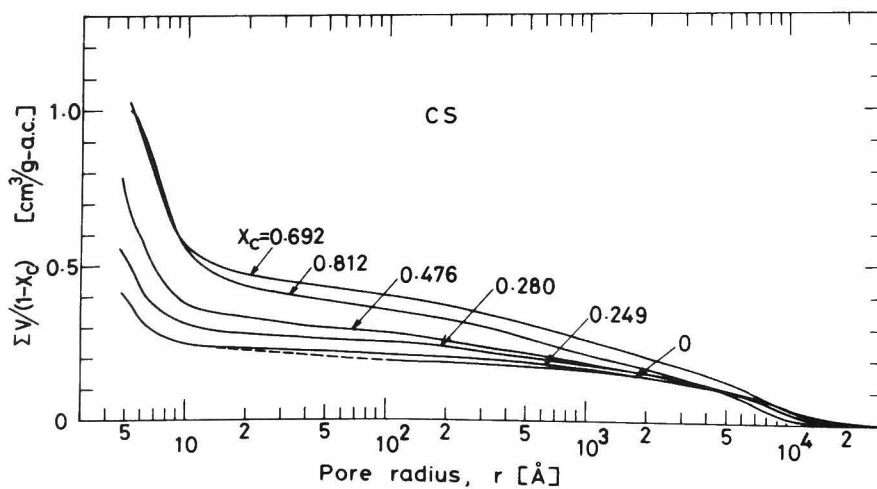


図 1A.9 CS (14×16mesh) を 850℃ で水蒸気賦活した活性炭

### 〔 Appendix 1.3 〕 チャーおよび活性炭の電子顕微鏡写真<sup>\*</sup>

図 1A.10a ~ 1A.12 に、走査型電子顕微鏡で撮影したチャーおよび高賦活率にある活性炭の外観を示す。

三種類のチャーを比較すると、大きな相異点が見られる。MC には、多くのマクロポアが存在する様子がはっきり観察できる。しかし、MC の粒子を形成している  $1\mu$  程度の微粒子をはっきり認めることはできない。VC, CS は造球されていないが、小さな粒子片が積み重なった構造で、その間隙がマクロおよび遷移孔を形成していると考えられる。

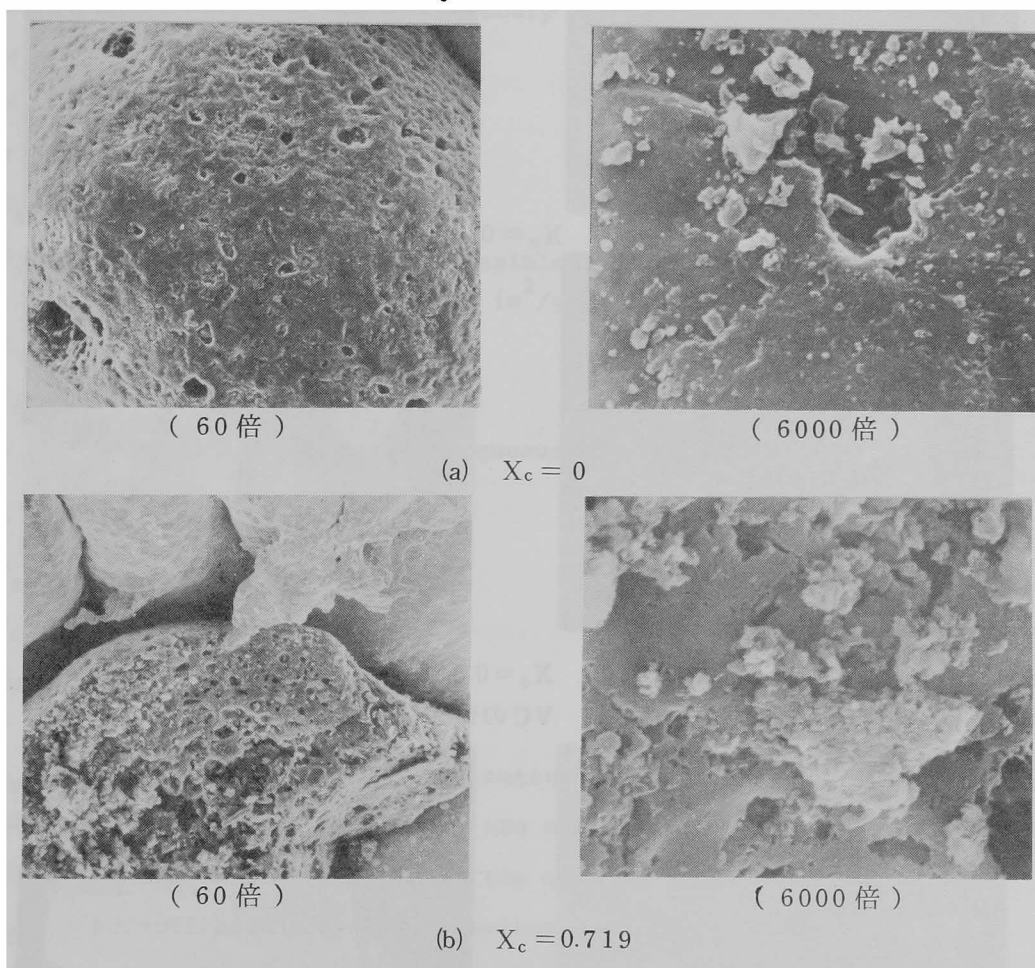


図 1A.10 MC の電子顕微鏡写真

<sup>\*</sup>) これらの写真は大阪大学歯学部理工学教室の御好意により撮影していただいたものである。



MCとVCについては高賦活率にある活性炭の写真も示しているが、賦活に伴って多孔性の構造が発達しているのがよくわかる。特にVCの場合には、数100 Å程度の微粒子が生成しているのが観察できる。この間隙が、VCの細孔容積分布で観察された多くの遷移孔に相当すると予想される。

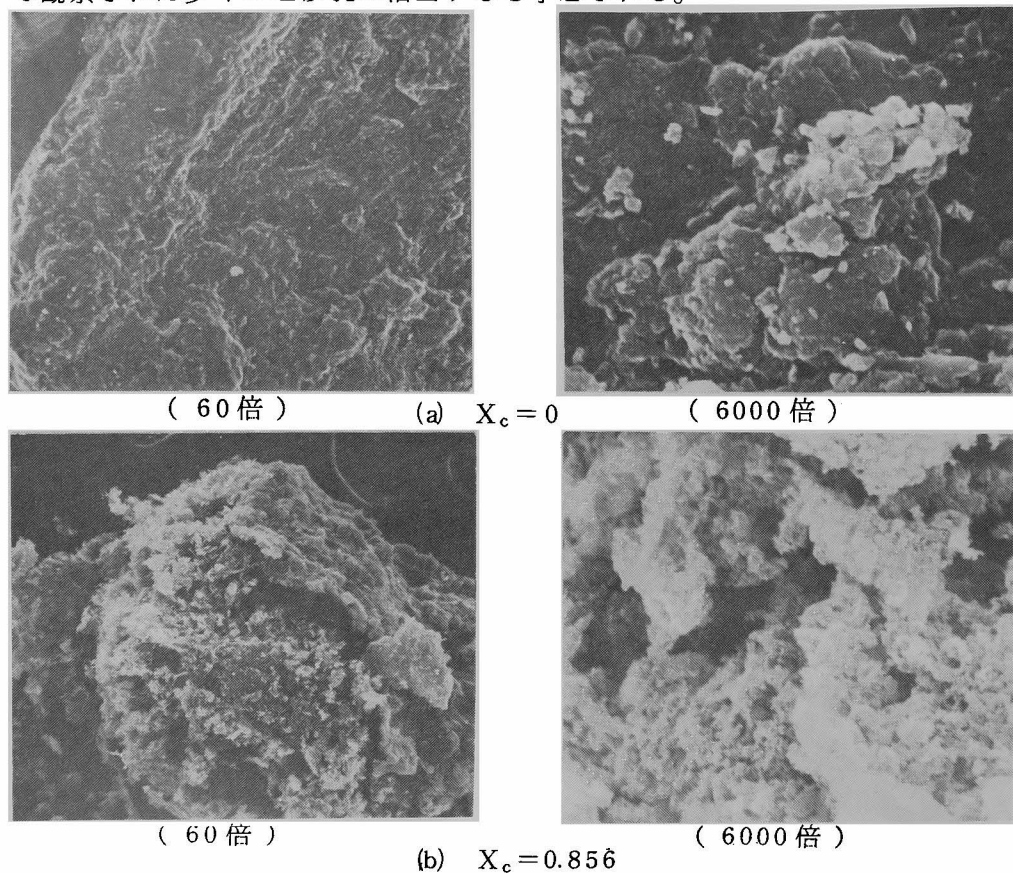


図 1A.11 VCの電子顕微鏡写真

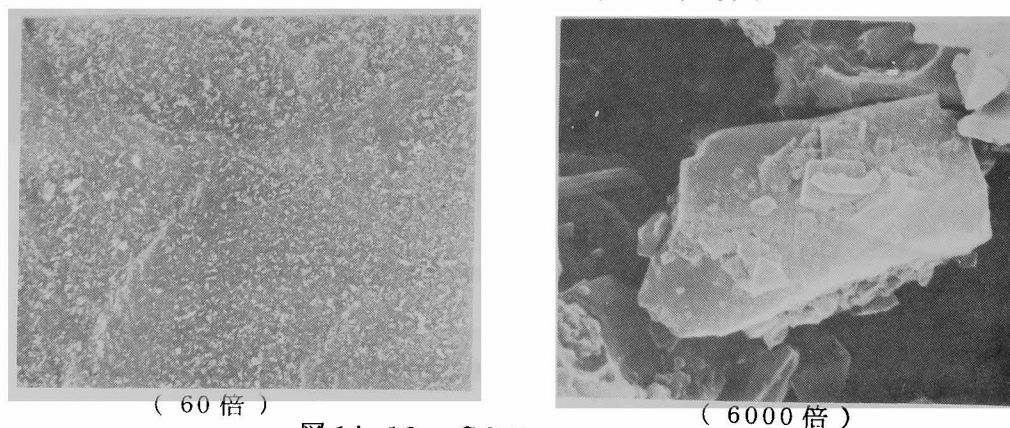


図 1A.12 CSのチャーの電子顕微鏡写真

# NOMENCLATURE

C	= concentration of DBS	[mg/cm <sup>3</sup> ], [mg/l]
C <sub>B</sub>	= break concentration	[mg/cm <sup>3</sup> ], [mg/l]
C <sub>0</sub>	= influent concentration (constant)	[mg/cm <sup>3</sup> ], [mg/l]
D <sub>s</sub>	= effective surface diffusivity	[cm <sup>2</sup> /sec]
p	= pressure of penetrated mercury	[g/cm·sec <sup>2</sup> ]
q	= amount adsorbed of DBS	[mg/g-a.c.]
R	= particle radius	[cm]
r	= pore radius	[ <sup>0</sup> Å]
S <sub>BET</sub>	= BET surface area	[m <sup>2</sup> /g-s.m.]
S <sub>cum</sub>	= surface area of pores accesible to the DBS molecule	[m <sup>2</sup> /g-a.c.], [m <sup>2</sup> /g-s.m.]
t	= time	[sec], [hr]
t <sub>B</sub>	= break time	[hr]
u	= superficial velocity of aqueous DBS solution	[m/hr]
V	= pore volume	[cm <sup>3</sup> /g-s.m.]
V <sub>a</sub>	= macro pore volume	[cm <sup>3</sup> /g-s.m.]
V <sub>i</sub>	= micro pore volume	[cm <sup>3</sup> /g-s.m.]
v <sub>c</sub>	= volume of closed pores	[cm <sup>3</sup> /g-s.m.]
W	= total sample weight	[g]
X <sub>c</sub>	= burnoff including mineral matter	[-]
(X <sub>c</sub> ) <sub>in,max</sub>	= X <sub>c</sub> value which gives the maximum X <sub>in</sub>	[-]
(X <sub>c</sub> ) <sub>v,max</sub>	= X <sub>c</sub> value which gives the maximum V	[-]
X <sub>f</sub>	= burnoff based on mineral matter free basis	[-]
X <sub>in</sub>	= relative weight loss within the particle	[-]
X <sub>out</sub>	= external burnoff	[-]
z	= length of the adsorption column	[cm], [m]

$\beta$	= absolute value of the slope of the relation $\gamma_B/\gamma_{B0}$ vs. $X_c$	[ - ]
$\gamma_B$	= particle density	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\gamma_t$	= true density of active carbon	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\gamma'_{t0}$	= true density of the starting material excluding closed pores	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\epsilon_b$	= void fraction of the adsorption column	[ - ]
$\zeta$	= parameter representing the ratio of the fluid film mass transfer resistance to the intra- particle diffusion resistance	[ - ]
$\theta$	= contact angle of mercury at pore wall	[rad]
$\rho_b$	= density of the adsorption column	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_c$	= density of carbon	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_m$	= density of mineral matter	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma$	= surface tension of mercury	[dyne/cm]
$\omega$	= weight fraction of the mineral matter	[ - ]

#### Subscript and Abbreviation

0	= value of the starting material
a.c.	= active carbon
s.m.	= starting material

# LITERATURE CITED

- 1) Chiche, P., J. Coue, S. Durif and S. Pregermain, Carbon, 7, 297(1969).
- 2) Cranston, R.W. and F. A. Inkley, Adv. in Catalysis, 9, 143(1957).
- 3) Dollimore, D. and G. R. Heal, J. Appl. Chem., 14, 109(1964).
- 4) Jüntgen, H., Carbon, 6, 297(1968).
- 5) Kalback, W. M., L. F. Brown and R. E. West, Carbon, 8, 117(1970).
- 6) Kawahata, M. and P. L. Walker, Proc. 5th Carbon Conf., p. 251, Pergamon press, London(1962)
- 7) Kawahata, M., Ph. D. Thesis, Graduate School, Pennsylvania State University, State College, Pa.(1960).
- 8) 北川 浩, 結城仲治, 真田雄三, 渡 真治郎, 本田英昌, 工業化学雑誌, 72, 2260(1969).
- 9) 北川 浩, 結城仲治, 真田雄三, 工業化学雑誌, 73, 2100(1970).
- 10) Marsh, H. and B. Rand, Carbon, 9, 47, 63(1971).
- 11) Marsh, H. and W. F. K. Wynne-Jones, Carbon, 1, 269 (1964).
- 12) 村木秀昭, 小林純一, 樋口 泉, 日本化学雑誌, 92, 1086(1971).
- 13) Razouk, R. I., F. Z. Saleeb and A. M. Youssef, Carbon, 6, 325(1968).
- 14) Seiler, H., H. Juntgen and W. Peters, Chemie Ing. Techn., 44, 663(1972).
- 15) Smisek, M. and S Cerny, "Active Carbon", Elsevier Pub. Co.(1970).
- 16) Thomas, W. J., Carbon, 3, 435(1966).
- 17) Walker, P. L., F. Rusinko and L. G. Austin, "Gas Reactions of Carbon", Advances in Catalysis, vol. XI, pp133-221, Academic Press, New York(1959).
- 18) Watanabe, F., Y. Yamada, M. Hasatani and S. Sugiyama, J. Chem. Eng. Japan, 9, 314(1976).
- 19) Yanai, H., H. Takahashi and K. Ishiyama, J. Chem. Eng. Japan, 6, 443(1973).

## 第2章 確率的モデルによる賦活反応の解析

### 緒 言

第1章において、活性炭の細孔表面積、細孔容積などは主に賦活の段階で決定されることが、活性炭の性能は細孔表面積、細孔容積などの特性値と密接な関係にあることが明らかになった。したがって、これらの特性値の変化を予測できるモデルが提出されれば、賦活によって製造される活性炭の性能をあらかじめ知ることができ非常に実用的である。

ところで、賦活反応は固体である炭素質材料が高温で水蒸気、炭酸ガスなどと反応してガス化される過程であり、反応工学的には典型的な固気相反応である。従来より固気相反応に対しては多くのモデルが提出されている。それらの代表的なものとしては、Yagi and Kunii<sup>25)</sup>が提出した Shrinking-core model, Ishida and Wen<sup>10)</sup>の Zone-reaction model, Szekely ら<sup>18~20)</sup>が提出した Grain model Park and Levenspiel<sup>15)</sup>による Crackling-core model などがあげられる。しかし、これらのモデルの焦点は主に固体の反応率の経時変化の記述に置かれており、細孔構造の変化を表わし得るモデルではない。細孔構造の変化に注目した最初のモデルは Petersen<sup>16)</sup>によって提出された。このモデルは非常に簡単で適用が容易なモデルであるが、均一な細孔の変化を考えているため、活性炭のようにミクロ細孔からマクロ細孔まで広い範囲に渡って細孔が存在する場合には適用できないと考えられる。

Hashimoto and Silveston<sup>8)</sup>は従来とは異なる新しいモデルを提出し、賦活反応に伴う細孔構造の変化を良好に表現できることを示した。このモデルは、Hulburt and Katz<sup>9)</sup>が提唱した Population balance method を拡張発展させたもので、賦活反応の進行に伴う新細孔の生成、細孔の生長、生長した細孔の合一の三つの機構を考慮に入れて導かれている。Schechter and Gidley<sup>17)</sup>も Population balance method を用いて、多孔性固体の変化を記述するモデルを提出している。しかし、彼らは新細孔の生成については考えていない。また最近、Bhatia and Perlmutter<sup>4)</sup>は Schechter and Gidley のモデルと、新細孔生成に対する Avrami<sup>3)</sup>の近似法を結合したモデルを提出している。しかし、Population balance method に基づくこれらのモデルは数学的取り扱いが複雑であるうえに、実験的に決定す

べき多くのパラメータを含んでいる。

Wolff<sup>24)</sup>は、活性炭の細孔はグラファイト状の微結晶 (Crystallite) の層のガス化によって形成されると考え、このガス化の過程を確率的な考え方をを用いて解析し、細孔表面積の変化を表現できるモデルを提出している。このモデルは活性炭の構造を明確に規定した初めてのモデルである。このモデルで実測値の変化を説明するためには微結晶の層の数を 40 以上に選ばなければならないが、この層数は多くの研究者によって報告されている層の数とは大きな隔たりがある。また、このモデルではマクロ細孔の変化を表現できないなどの弱点がある。

炭素質材料の構造に関しては、X線回折法を用いた Franklin<sup>6)</sup> の先駆的な研究を初めとして多くの報告がある。Franklin は詳細な X線回折の実験結果に基づき、炭素材料を大きく分けて (a) 黒鉛化性炭素 (Graphitizing carbon) と (b) 難黒鉛化性炭素 (Non-graphitizing carbon) に分類した。図 2.1 にそれらの結晶模型図を示した。図中で、直線はグラファイト状に炭素が配列した層を表わし、この層が数層重なり合ったものが微結晶 (Crystallite) である。微結晶の層の間隔はグラファイトの層間隔  $3.34\text{\AA}$  よりは若干大きい。ひげ状の部分は未組織の炭素 (non-organized carbon) である。微結晶の一層の大きさ、層の数、層の間隔ならびに未組織の炭素の割合は炭素材料の熱処理温度、熱処理時間によって変化する。たとえば、低品位の石炭、無煙炭などを  $1000^{\circ}\text{C}$  で熱処理した場合、一層の直径は  $20\text{\AA}$  程度、層の数は 4 層程度、また未組織の炭素の割合は数十%と言われている。

Austin and Hedden<sup>2)</sup>も種々の炭素材料について X線回折の研究を行い、Franklin と同様の結果を得ている。

次に、このような構造を有する炭素材料を賦活した場合にどのように細孔が形成されて行くかが問題となる。一般に、炭素材料を賦活すると賦活の初期に急激に表面積が増加し、ついでゆるやかに表面積が変化する傾向が見られる。この事実より、賦活は二段階の反応によって進行すると考えられている。第一段階の反応は種々の官能基を含んだ未組織の炭素のガス化反応と考えられており、Arnell and Barss<sup>1)</sup>、柳井<sup>26)</sup>、Walker ら<sup>22)</sup>、Dubinin ら<sup>5)</sup>がこの考え方を支持している。第二段階の反応は微結晶がガス化される段階であるが、この段階における細孔発達の機構については未だ議論があるところで、現在までに大きく分けて 3 つの考え方が提出されている。先に述べたように、Wolff は微結晶の層の一部がガス化されてミクロ孔が生成すると考えた。Arnell and Barss, Dubinin ら, Kalback ら<sup>11)</sup>

は微結晶が一層ずつではなく全体が同時にガス化されると考え、Walkerらは微結晶の大きさには分布があり、そのうちの小さな微結晶から順次ガス化されると考えた。このように考え方が異なるのは、対象とした炭素材料、実験手法が異なるためとも考えられるが、一番大きな原因は、X線回折の実測値の解釈が非常に困難で、X線回折法が決定的な結論を与え得る手法とはなり得ていない点にあると考えられる。いずれにしても賦活反応が二段階に進行するとする考え方は広く認められているようである。

しかし一方では、賦活反応が二段階に進行するとする考え方そのものに批判的な研究者も若干存在する。たとえば Freeman and Marsh<sup>7)</sup>は、炭素材料に含有されている金属の触媒作用を考慮に入れば、見かけ上二段階的に反応が進行するとも考えることも可能であることを指摘している。

上記の研究はすべてミクロ細孔の発達に関するものであった。マクロ細孔については、炭素材料を形成する微粒子（通常ミクロンオーダー）の間隙がマクロ細孔に対応することが広く認められている。<sup>23)</sup>

以上の研究結果を総合すると、賦活反応の進行に伴う細孔構造の変化を以下のように考えることができるであろう。

まず、活性炭の原料となる石炭、やし殻などの炭素材料の炭化物は、一層の大きさが20Å程度のグラファイト状の層が4～5層重なり合った微結晶と、未組織の炭素の混合物である。炭素材料が造球されている場合には、この混合物が微粒子（Grain）を形成し、微粒子の集合体が粒子（Particle）に相当する。このような炭化物を賦活すると、反応性に富んだ未組織の炭素がまずすみやかにガス化され、ついで微結晶が徐々にガス化されてミクロ細孔が形成される。

以上の考察に基き、本章では炭素材料の賦活に伴う細孔構造変化を忠実に表現できる新しいモデルを導き、そのモデルの妥当性を第1章に示した細孔構造の実測値と比較して検討する。

## 2.1 賦活反応モデルの導出

### 2.1.1 モデルの基本的な考え方

炭素材料の賦活に伴う変化を、緒言で明らかにされた考え方に沿って模式的に表わすと図2.2のようになる。すなわち、1個の粒子はミクロンオーダーの微粒子（Grain）の集合体であり、微粒子は微結晶と未組織の炭素の混合物である。

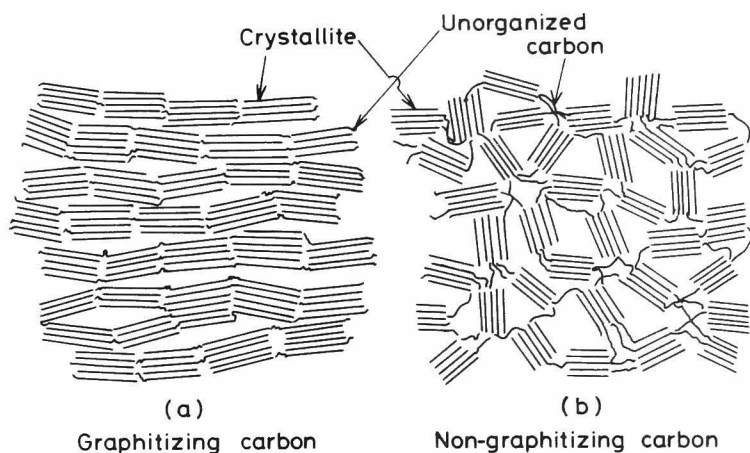


図 2.1 炭素材料の結晶模型<sup>6)</sup>

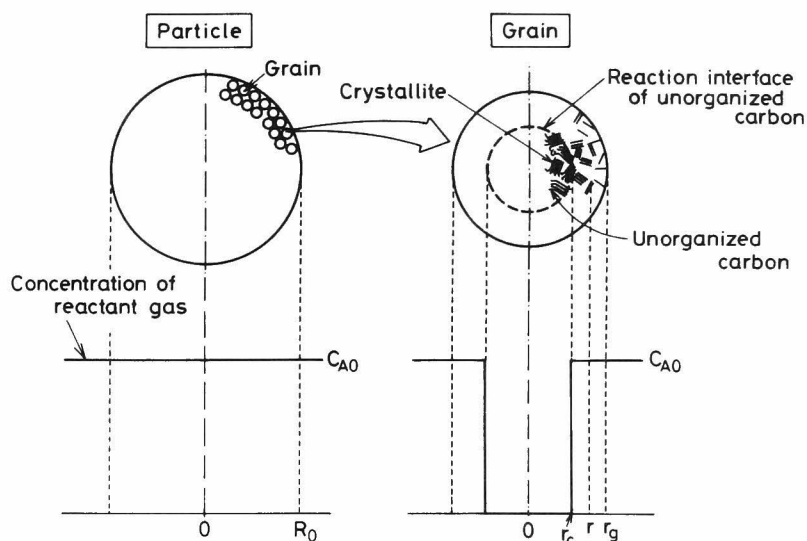


図 2.2 賦活反応モデル模式図

いま，反応律速の場合について考えると，粒子ならびに微粒子内の反応ガスの濃度分布は図のように表わされる。反応ガスは，最初は微粒子内へ侵入できないが，反応性に富んだ未組織の炭素が微粒子の外部より反応界面を形成しながら反応して行くにつれて順次侵入できるようになり微結晶との反応が進行する。このように考えると，未組織の炭素の反応は Shrinking-core model に従って進行し，



微結晶は微粒子の表面に近いものから順次反応することになる。

以上の考え方に沿って反応モデルを導出するのに次の仮定を設ける。

- (1) 化学反応律速である。
- (2) ガス化反応は酸化性ガス濃度について一次である。
- (3) 粒子を構成する微粒子は球型で、その大きさは均一である。
- (4) 微結晶の大きさには分布が存在せず、すべて同じ大きさである。

上記の仮定(1)は本研究の範囲内では満足されることが後に示される。また、仮定(2)についても妥当であることが示される。しかし、化学反応が律速であれば必ずしも一次である必要はない。

### 2.1.2 反応率 $x$ の計算式の導出

#### 1. 未組織の炭素の反応

反応律速の場合について考えているので、すべての微粒子は常に同じ状態にある。したがって、1個の微粒子の変化に注目すればよいことになる。いま、図2.2に示すように未組織の炭素の反応界面が微粒子の半径位置  $r = r_c$  に達したとすると、その時点での未組織の炭素の物質収支は次式で表わされる。

$$-\frac{d}{dt}\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3 \frac{\rho_a}{M_a}\right) = 4\pi r_c^2 k_a C_{A0} \quad (2.1)$$

ここで、 $\rho_a$ 、 $M_a$  は未組織の炭素の密度ならびに分子量である。また  $k_a$  は未組織の炭素の表面反応速度定数である。

式(2.1)を  $t = 0$  で  $r_c = r_g$  なる初期条件下で解くと次式が得られる。

$$r_c = r_g - \frac{k_a C_{A0} M_a}{\rho_a} t \quad (2.2)$$

上式で  $\xi_c = r_c/r_g$  と置いて  $\xi_c$  について解くと

$$\xi_c = 1 - u \quad (u < 1) \quad (2.3a)$$

$$\xi_c = 0 \quad (u \geq 1) \quad (2.3b)$$

が得られる。 $u$  は次式で定義される無次元時間である。

$$u = \frac{k_a C_{A0} M_a}{r_g \rho_a} t = t/t^* \quad (2.4)$$

$t^*$  は式(2.2)で  $r_c = 0$  となる時間であるので、未組織の炭素の反応が完了する時間である。

## 2. 微結晶の反応

すでに述べたように，活性炭の原料となる石炭，やし殻の炭化物の微結晶の層の数は4，5層で，一層の大きさは $20\text{\AA}$ 程度であるので，簡単のために微結晶を一辺 $d$ の立方体で近似する。賦活に伴って微結晶の層がどのように反応するかについては3つの考え方があったが，実際には恐らく図2.3aの上に示したように微

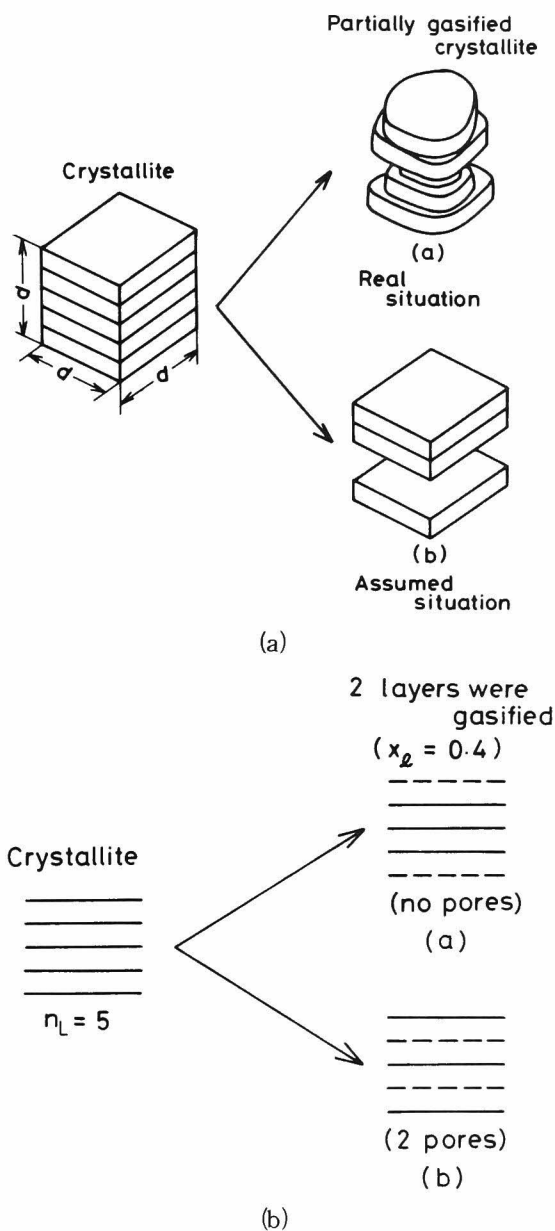


図 2.3 微結晶からミクロ細孔が形成される様子

結晶が反応して行くと予想される。しかし、グラファイト状の層の端が不安定な結晶構造にあるため<sup>11)</sup>、反応は微結晶の側面からのみ進行し、ある層の端が反応を開始するとその層はすみやかにガス化すると考えられる。したがって、近似的には図 2.3a の下に示した Wolff の考え方が採用できると思われる。Wolff の考え方に従うと、図 2.3b に示したようにたとえば 5 層から成る微結晶が 40% 反応した場合、どの層が消失するかは別として 2 層がガス化される。

以上の考え方に従うと、微粒子内の半径位置  $r$  に存在する微結晶のガス化速度は次式のように表わせる。

$$-\frac{\partial \{d^3 \rho_\ell (1-x_\ell)/M_\ell\}}{\partial t} = 4d^2 (1-x_\ell) k_\ell C_{A0} \quad (2.5)$$

ここで、 $\rho_\ell$ 、 $M_\ell$  は微結晶の密度、分子量を表わす。 $k_\ell$  は微結晶の表面反応速度定数である。また、 $x_\ell$  は微粒子内の半径位置  $r$  における微結晶の反応率である。式 (2.5) を整理すると

$$\frac{\partial x_\ell}{\partial t} = \frac{4M_\ell k_\ell C_{A0}}{\rho_\ell d} (1-x_\ell) \quad (2.6)$$

となる。ところで、上式が成立するのは微結晶が反応ガスと接触を開始してから、換言すると未組織の炭素の反応界面が半径  $r$  の位置を通り過ぎてからである。

半径  $r$  の位置における微結晶が反応ガスと接触を開始する時間  $t_{ini}$  は

$$t_{ini} = (r_g - r) / |dr_c/dt| \quad (2.7)$$

と表わせる。式 (2.7) に式 (2.1) の関係を代入して整理すると

$$t_{ini} = (1-\xi) t^* \quad (2.8)$$

と得られる。ここで、 $\xi = r/r_g$  である。

式 (2.6) を  $t = t_{ini}$  において  $x_\ell = 0$  の初期条件下で積分すると、半径  $r$  の位置における  $x_\ell$  と  $t$  の関係が次のように得られる。

$$x_\ell = 1 - \exp\{-K(u-1+\xi)\} \quad (2.9)$$

ここで、パラメータ  $K$  は次式で定義されている。

$$K = 4(k_\ell/k_a)(\rho_a/\rho_\ell)(r_g/d) \quad (2.10)$$

### 3. 反応率 $x$ の計算式

Grain 1 個の未反応率は次式で計算でき、反応律速であるからそれが粒子の反応率に等しい。

1 - x

$$= \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3 \{ (1-\delta) \rho_a + \delta \rho_\ell \} + \int_{r_c}^{r_g} 4\pi r^2 \delta \rho_\ell (1-x_\ell) dr}{\frac{4}{3}\pi r_g^3 \{ (1-\delta) \rho_a + \delta \rho_\ell \}} \quad (2.11)$$

ここで、 $\delta$  は微粒子の空隙を除いた容積中に微結晶が占める割合である。式(2.9)を式(2.11)に代入して積分を実行すると、 $x$  と無次元時間  $u$  の関係が次のように得られる。

$$x = 1 - \xi_c^3 - \frac{3\delta \rho_\ell [e^{-K(u-1+\xi_c)} (\xi_c^2 + \frac{2\xi_c}{K} + \frac{2}{K^2}) - e^{-Ku} (1 + \frac{2}{K} + \frac{2}{K^2})] / K}{\rho_a (1-\delta) + \rho_\ell \delta} \quad (2.12)$$

ここで、 $\xi_c$  は式(2.3)で表わされている。

### 2.1.3 細孔容積 $V_f$ の計算式の導出

炭素のみから成る炭化物の単位質量を基準 (inert matter free basis, i.m.f.b. と略記) にした細孔容積を  $V_f$  とすると

$$V_f = V_{f0} + \left[ \frac{4}{3}\pi (r_g^3 - r_c^3) (1-\epsilon_0) (1-\delta) + \int_{r_c}^{r_g} 4\pi r^2 (1-\epsilon_0) \delta x_\ell dr \right] \times n_g \quad (2.13)$$

と表わされる。ここで、 $V_{f0}$  は炭素のみから成る単位質量の炭化物に含まれる細孔容積、 $\epsilon_0$  は微粒子の空隙率である。また、 $n_g$  は単位質量の炭化物に含まれる微粒子の数で

$$n_g = 1 / \left[ \frac{4}{3}\pi r_g^3 (1-\epsilon_0) \{ \rho_a (1-\delta) + \rho_\ell \delta \} \right] \quad (2.14)$$

と表わせる。式(2.14)を式(2.13)に代入して整理すると

$$V = V_{f0} + \frac{(1-\delta) (1-\xi_c^3) + 3\delta \int_{r_c}^{r_g} \xi^2 x_\ell d\xi}{\rho_a (1-\delta) + \rho_\ell \delta} \quad (2.15)$$

が得られる。次に、式(2.15)に式(2.9)を代入し積分を実行すると、 $V_f$  と  $u$  の関係として次式が得られる。

$$V_f = V_{f0} + [1 - \xi_c^3 - 3\delta \{ e^{-K(u-1+\xi_c)} (\xi_c^2 + \frac{2\xi_c}{K} + \frac{2}{K^2}) - e^{-Ku} (1 + \frac{2}{K} + \frac{2}{K^2}) \}] / [K\{\rho_a(1-\delta) + \rho_l\delta\}] \quad (2.16)$$

ここで示した  $x$ 、 $V_f$  の計算式の導出法は、微結晶と反応ガスが接触を開始する時間を考えねばならないためやや複雑である。これは細孔表面積の計算式を導出する際に  $x_l$  と  $u$ 、 $\xi$  の関係が必要となるために、あらかじめここでその関係を導出したためである。 $x$ 、 $V_f$  と  $u$  の関係のみを導出するのであれば、 $x_l$  と  $u$ 、 $\xi$  の関係は必要ではなくもう少し簡潔に導出できる。参考のためにその導出法をAppendix 2.1に示した。

#### 2.1.4 細孔表面積 $S_f$ の計算式の導出

炭素のみから成る炭化物の単位質量を基準 (i.m.f.b.) にした細孔表面積を  $S_f$ 、その初期値を  $S_{f0}$  とする。反応が進行すると未組織の炭素の反応界面が中心に向かって移動するので、炭化物に存在した表面積  $S_{f0}$  が  $S_{f0} \xi_c^3$  に減少する。その一方で、微結晶にミクロ細孔が形成されるので表面積が増加する。したがって、ある賦活率  $x$  (あるいは時間  $t$ ) における細孔表面積  $S_f$  は

$$S_f = S_{f0} \xi_c^3 + \left( \begin{array}{c} \text{微粒子内の半径位置} \\ r_c \sim r_g \text{ に存在する} \\ \text{微結晶の有する表面積} \end{array} \right) \times n_g \quad (2.17)$$

と表わすことができる。

Wolff<sup>24)</sup> の考え方に従って微結晶の有する表面積の変化を考える。いま、図2.3bに示したように、微結晶の層の数  $n_L$  が5の場合を例に考える。微粒子内の半径位置  $r$  に存在する微結晶の反応率  $x_l$  が40%であるとする、5層のうち2層が消失している。すべての層の反応する確率は同じであると考え、図2.3b中で(a)の場合のように層が消失するのも(b)のように消失するのも同じ確率で起る。ところが、微結晶内に生成する細孔(層のすき間)の数は(a)の場合(最上層と最下層が消失した場合)には0個だが、(b)の場合には2個である。このように考え

ると、一般に  $n_L$  層の微結晶のうち  $n_X$  層が賦活によってガス化された場合に1個の微結晶内に平均的に生成される細孔の数  $N_{P,T}$  は次式のように表わすことができる。

$$N_{P,T} = \frac{(n_L - n_X - 1) \sum_i \{C(n_X - 1, i - 1) \times C(n_L - n_X, i - 1)\}}{C(n_L, n_X)} \quad (2.18)$$

ただし、 $\sum_i$  は  $i \leq n_X \leq n_L$  についてのみの和である。さらに、 $N_{P,T}$  のうちで、 $W$  層が重なり合ってガス化されて形成される細孔（細孔の径（幅）が  $Wd$  である細孔。ただし  $W$  は自然数）の数  $N_P(W)$  は

$$N_P(W) = \frac{(n_L - n_X - 1) \sum_i \{C(n_X - W - 1, i - 2) \times C(n_L - n_X, i - 1)\}}{C(n_L, n_X)} \quad (2.19)$$

ここで、当然ながら  $N_{P,T}$  と  $N_P(W)$  の間には次式が成立する。

$$N_{P,T} = \sum_W N_P(W) \quad (2.20)$$

式(2.18)ならびに式(2.19)の導出法は Appendix 2.2 に示されている。

活性炭の表面積は、一般に液体窒素温度における窒素の吸着等温線をいわゆる B.E.T. 法によって解析して評価される。液体窒素温度 (77.5 K) における窒素の分子径と微結晶の層間隔はほぼ同じであるので、一層が独立でガス化されて形成された細孔には窒素分子は単分子層でしか吸着できない。ところで、B.E.T. の吸着理論では単分子吸着容量から B E T 表面積を算出するので、一層が独立でガス化されて形成された細孔では細孔の片面の表面積のみしか B E T 表面積に寄与しない。したがって、モデルによる計算値を B E T 表面積と比較することを前提とすると、反応率が  $x_\ell$  である1個の微結晶の有する表面積  $s$  は次のように表わせる。

$$s = 2d^2 + 4d^2(1 - x_\ell) + \{2N_{P,T} - N_P(1)\}d^2 \quad (2.21)$$

ここで、右辺第1項は微結晶の最上層と最下層の表面積、第2項は側面積、第3項は微結晶内に生成した細孔の表面積を表わす。

式(2.17)に式(2.21)を代入すると、ある無次元時間  $u$  における細孔表面積  $S_f$  が次のように表わせる。

$$S_f = S_{f0} \xi_c^3 + n_g \int_{r_c}^{r_g} \frac{4\pi r^2 (1 - \varepsilon_0) \delta}{d^3} s \, dr \quad (2.22)$$

単位質量の炭化物に含まれる微粒子の数  $n_g$  は式 (2.14) で与えられているので、式 (2.22) は整理できて

$$S_f = S_{f0} \xi_c^3 + \frac{6\delta}{d\{\rho_a(1-\delta) + \rho_\ell \delta\}} \int_{\xi_c}^1 \xi^2 [1 + 2(1-x_\ell) + \{N_{P,T} - \frac{N_P(1)}{2}\}] d\xi \quad (2.23)$$

となる。上式の積分を実行するには  $\{N_{P,T} - N_P(1)/2\}$  が  $x_\ell$  の連続関数で表現されねばならないが、式 (2.18), (2.19) は  $n_L, n_X$  が整数の場合にしか定義できない。そこで、 $x_\ell = n_X/n_L$  の関係が  $n_X$  が整数でない場合にも成立するとして  $\{N_{P,T} - N_P(1)/2\}$  を  $x_\ell$  の連続関数で近似化を試みたところ、 $N_{P,T}$  に対しては次のような 2 次関数が得られた。

$$N_{P,T} = -n_L x_\ell^2 + (n_L - 1)x_\ell \quad (2.24)$$

例として、図 2.4 に  $n_L = 5$  と 10 の場合について、式 (2.18) と式 (2.24) による計算値の比較を示している。 $n_X$  が整数の点では両式による計算値は完全に一致する。しかし、 $N_P(1)$  については簡単な一つの関数で近似することはできなかった。そこで、 $N_P(1)$  のみはそのままの形で残して式 (2.23) の積分を実行して整理したところ、最終的に次の式が得られた。

$$S_f = S_{f0} \xi_c^3 + \frac{6\delta}{d\{\rho_a(1-\delta) + \rho_\ell \delta\}} x \left[ -\frac{n_L + 3}{K} \left\{ e^{-Ku} \left( 1 + \frac{2}{K} + \frac{2}{K^2} \right) - e^{-K(u-1+\xi_c)} \left( \xi_c^2 + \frac{2\xi_c}{K} + \frac{2}{K^2} \right) \right\} \right. \\ \left. + \frac{n_L}{2K} \left\{ e^{-2Ku} \left( 1 + \frac{1}{K} + \frac{1}{2K^2} \right) - e^{-2K(u-1+\xi_c)} \left( \xi_c^2 + \frac{\xi_c}{K} + \frac{1}{2K^2} \right) \right\} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \int_{\xi_c}^1 \xi^2 N_P(1) d\xi \right] \quad (2.25)$$

ところで、 $n_L$  が与えられると  $\int_{\xi_c}^1 \xi^2 N_P(1) d\xi$  は  $K$  と  $u$  のみの関数となる。そこで、 $n_L = 5$  の場合について、 $N_P(1)$  をなめらかな曲線で近似し、数値積分を行なって  $\int_{\xi_c}^1 \xi^2 N_P(1) d\xi$  の値をあらかじめ計算した。その結果を、 $K$  をパラメータとして  $u$  に対して点綴したのが図 2.5 である。この図を利用すれば、式 (2.25) によって容易に  $S_f$  を計算できる。

式 (2.12), (2.16), (2.25) が導出された基礎式で、 $x$ ,  $V_f$ ,  $S_f$  と無次元時

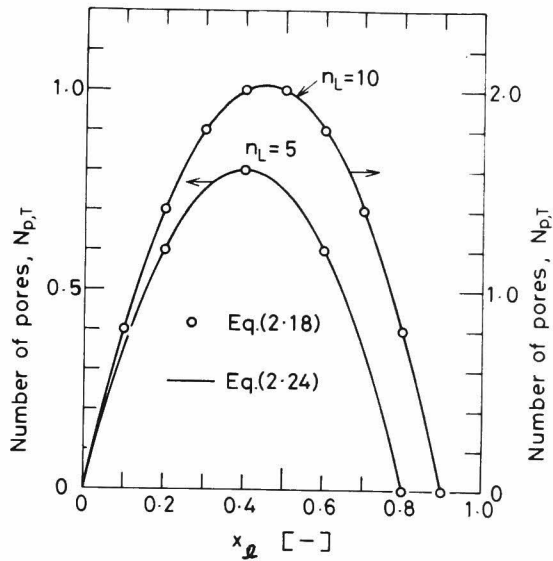


図 2.4 微結晶内に形成される細孔の数  
と微結晶の反応率の関係

間  $u$  の関係を与える。基礎式に含まれるパラメータは、炭素材料に由来する  $n_L$ ,  $d$ ,  $\rho_a$ ,  $\rho_f$ ,  $\delta$  と反応速度定数を含んだ無次元パラメータ  $K$  と  $t^*$  である。これらのパラメータのうち、 $n_L$ ,  $d$ ,  $\delta$  は X 線回折の結果あるいは Franklin<sup>6)</sup> の研究より妥当な値が選べる。また  $\rho_f \cong 2.26 \text{ g/cm}^3$  であるので、 $\rho_a$  は  $\delta$  が与えられると 1 章で得られた炭素相の密度  $\rho_c$  から計算できる。したがって、いわゆるパラメータは  $K$  と  $t^*$  の二つである。

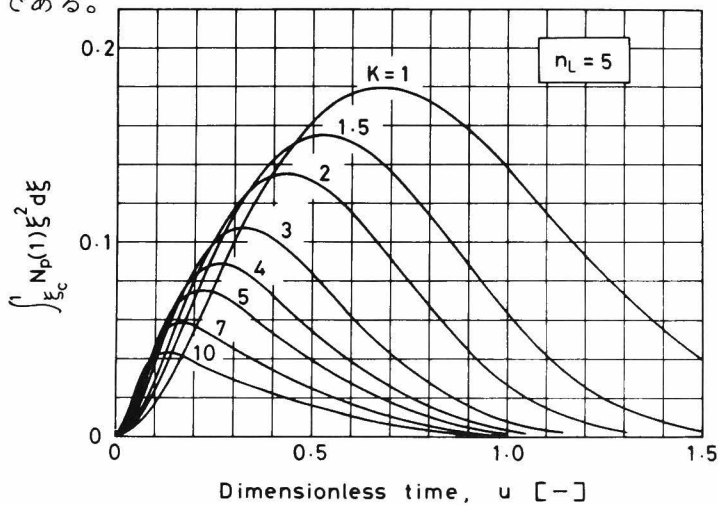


図 2.5  $\int_{\xi_c}^1 N_p(1) \xi^2 d\xi$  と  $u$ ,  $K$  の関係



## 2.2 賦活反応モデルの適用法

### 2.2.1 モデルによる計算結果の補正法

前節でモデル式を導出する場合に、炭化物の粒子は未組織の炭素と微結晶のみから構成されており、粒子径は賦活に伴って変化しないと考えていた。しかし、第1章で述べたように炭化物中には灰分が含まれていたし、炭化物の粒子径も賦活に伴って減少した。したがって、本モデルによって計算された  $x$ ,  $V_f$ ,  $S_f$  と、実測される  $X_c$ ,  $V$ ,  $S_{BET}$  を比較するには、 $x$ ,  $V_f$ ,  $S_f$  と  $X_c$ ,  $V$ ,  $S_{BET}$  の間の関係式が必要となる。第1章で導かれた相対みかけ密度  $r_B/r_{B0}$  と  $X_c$  の関係

$$\gamma_B/\gamma_{B0} = 1 - \beta X_c \quad (2.26)$$

と炭化物中の灰分含有率  $\omega_0$  を利用すると、次のような簡単な関係式が得られる。

$$X_c = (1-\omega_0)x/\beta \quad (2.27)$$

$$V = (1-\omega_0)(1-X_c)V_f/(1-\beta X_c) \quad (2.28)$$

$$S_{BET} = (1-\omega_0)(1-X_c)S_f/(1-\beta X_c) \quad (2.29)$$

式(2.27)～(2.29)の導出法は Appendix 2.3 に示されている。

### 2.2.2 モデルを適用する手順

モデルに従って  $S_{BET}$ ,  $V$  と  $X_c$  の関係を予測する手順を考える。まず、いくつかのパラメータに妥当な値をあらかじめ与える。 $X$ 線回折の実測値が得られる場合はその結果から、他の場合は Franklin<sup>6)</sup>, Austin and Hedden<sup>2)</sup> の文献などを参考に  $n_L$  と  $\delta$  の値を決める。石炭、やし殻の炭化物を原料とする場合は、 $n_L = 4\sim 5$ ,  $\delta = 0.3 \sim 0.6$  程度に選べばよい。そうすると、微結晶の一边の長さ  $d$  は、層間隔を  $3.44\text{\AA}$  として  $d = 13.7 \sim 17.2\text{\AA}$  程度となる。また、第1章の結果より石炭、やし殻の炭化物の炭素相の真密度  $\rho_c$  は  $1.8\text{ g/cm}^3$  程度であったので

$$\rho_a(1-\delta) + \rho_l\delta = \rho_c \approx 1.8\text{ g/cm}^3 \quad (2.30)$$

と置ける。

以上のようにしていくつかのパラメータに妥当な値を採用すると、 $S_{BET}$  と  $V$  の賦活に伴う変化が以下の手順によって計算できる。

(1) 炭化物の諸特性値 ( $S_{BET0}$ ,  $V_0$ ,  $r_{B0}$ ,  $\omega_0$  など) を測定する。さらに、ある賦活率  $X_c$  において  $r_B$  を測定し式(2.26)中の  $\beta$  を決定する。

- (2) 熱平秤型反応器などを用いて化学反応が律速となる条件下で  $x$  と  $t$  の関係を実測し、その結果を時間軸を対数にとって点綴する。
- (3) 式(2.12)に従っていくつかの  $K$  に対して  $x$  と  $u$  の関係を計算し、その結果を  $x$  対  $t$  の実測値を点綴したのと同じスケールの用紙上に  $u$  を対数軸にとって点綴する。このようにして得られた理論曲線群と(2)で得られた  $x$  対  $t$  のグラフを重ね合せ、最良の一致を与える組み合わせから  $K$  を、また両者の横軸の比較より式(2.4)の関係を利用して  $t^*$  を決定できる。
- (4) 決定された  $K$  を式(2.16), (2.25)に代入すると、 $V_f$ ,  $S_f$  と  $u$  の関係が得られる。
- (5)  $x$ ,  $V_f$ ,  $S_f$  を式(2.27)~(2.29)に従って  $X_c$ ,  $V$ ,  $S_{BET}$  に変換し、 $V$ ,  $S_{BET}$  を  $X_c$  に対して点綴すれば  $V$ ,  $S_{BET}$  の賦活反応に伴う変化が得られる。

### 2.2.3 モデル式に含まれるパラメータの影響

#### 1. パラメータ $K$ の影響

前節のモデル適用の手順(3)で示したように、 $K$  を決定するにはいくつかの  $K$  について計算した  $x$  対  $\log u$  の理論曲線群と、実測した  $x$  対  $\log t$  の曲線を比較する必要があった。その場合、 $x$  対  $\log u$  の関係が  $K$  の変化に依存しないと精度良く  $K$  を決定できない。そこで、 $K$  の値が  $x$  対  $\log u$  の関係に及ぼす影響を検討したのが図2.6である。なお計算に際しては、 $n_L = 5$ ,  $\delta = 0.5$  と選んでいる。 $K$  を 0.5 から 20 まで変化させると  $x$  対  $\log u$  の曲線の形状はかなり変化するので、精度良く  $K$  を決定できると考えられる。

ところで、Petersen のモデル<sup>16)</sup>、あるいは Grain model によると、 $x$  対無次元時間の関係は次のように表わされる。

Petersen のモデル：

$$x = \frac{\varepsilon_0}{1-\varepsilon_0} \left[ \zeta^2 \left( \frac{G-\zeta}{G-1} \right) - 1 \right] \quad (2.31)$$

ここで

$$\zeta = 1 + \frac{k_s C_{A0} M_B}{r_0 \rho_c} t \quad (2.32)$$

である。 $r_0$  は炭化物の細孔半径であり、 $G$  は次の方程式の正根である。

$$G^3 - (27/4\varepsilon_0)G + 27/4\varepsilon_0 = 0 \quad (2.33)$$

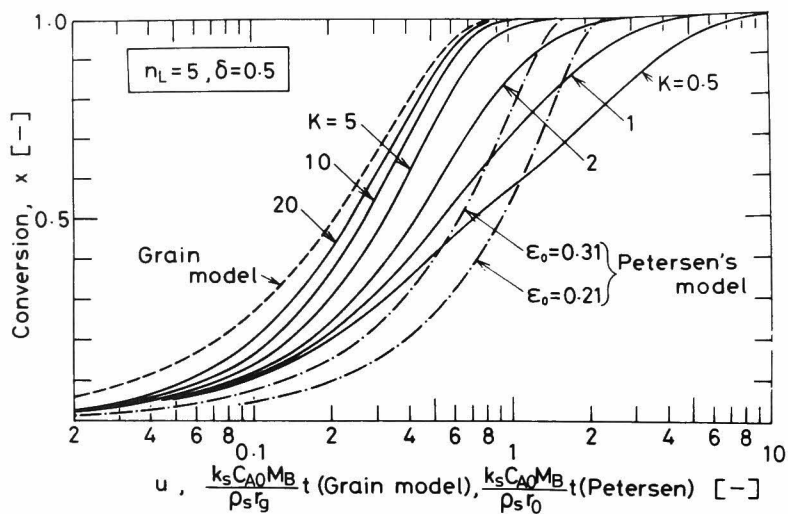


図 2.6  $x$  対  $u$  の関係にパラメータ  $K$  が及ぼす影響  
(計算には  $\rho_c = 1.83 \text{ g/cm}^3$  を採用)

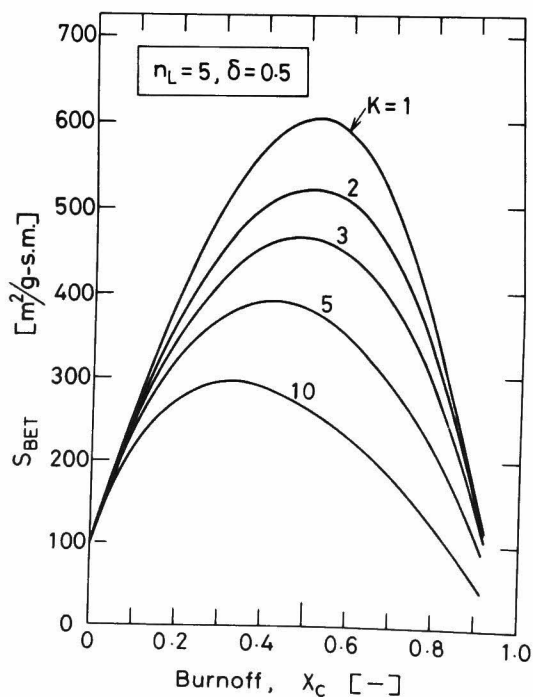


図 2.7  $S_{\text{BET}}$  対  $x_c$  の関係にパラメータ  $K$  が及ぼす影響  
(計算には  $S_{\text{BET}0} = 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\beta = 0.835$ ,  $\omega_0 = 0.138$  )  
(を採用した。他は図 2.6 に同じ。)

したがってこのモデルでは，ミクロ空隙率  $\epsilon_0$  が与えられれば  $x$  と無次元時間の関係が得られる。

Grain model :

$$x = 1 - \left(1 - \frac{k_s C_{A0} M_B}{\rho_c r_g t}\right)^3 \quad (2.34)$$

ただし，式 (2.32), (2.34) 中の  $k_s$ ,  $M_B$  は反応固体を均一と見なした場合の表面反応速度定数と反応固体の分子量をそれぞれ表わす。

図 2.6 には，Petersen のモデル (式 (2.31)) と Grain model (式 (2.34)) に よって計算した  $x$  対無次元時間の関係を比較のために示している。Petersen のモデルでは， $x$  は無次元時間に対して急激に変化しており，本モデルによる計算結果とは大きく異なる。一方，Grain model による理論曲線は， $K$  を 2～5 程度として本モデルで計算した理論曲線とはほぼ同じ形状である。

図 2.7 は， $K$  の値が  $S_{BET}$  対  $X_c$  に及ぼす影響を示している。なお計算には  $S_{BET} = 100\text{m}^2/\text{g-s.m.}$  としている。他のパラメータは図 2.6 と同じである。 $K$  が大きくなるにつれて，賦活を行っても  $S_{BET}$  は増加しなくなる。また，最大の  $S_{BET}$  を与える賦活率  $X_c$  の値は  $K$  が小さいほど大きくなる。

## 2. 微結晶の体積分率 $\delta$ の影響

図 2.8 は  $\delta$  の値が  $x$  対  $u$  の関係に及ぼす影響を示している。 $\delta$  を 0.3 から 0.7 まで変化させても  $x$  対  $u$  の関係はそれほど大きく変化しない。図 2.6 と比較すると， $K$  の方が  $x$  対  $u$  の関係には大きな影響を及ぼしているのがわかる。したがって，前節のモデル適用の手順(3)で  $K$  を決定する場合， $\delta$  の値の選定はそう厳密に考えなくてもよいことになる。

図 2.9 は  $\delta$  が  $S_{BET}$  対  $X_c$  の関係に及ぼす影響を示している。この図では， $n_L = 5$ ， $K = 6.1$ ， $S_{BET0} = 100\text{m}^2/\text{g}$  と選んでいる。 $\delta$  が大きいほど得られる  $S_{BET}$  の値が大きいこと，また最大の  $S_{BET}$  を与える  $X_c$  が小さくなるのがわかる。図 2.7 と 2.9 を比較すると， $K$  と  $\delta$  が  $S_{BET}$  対  $X_c$  の関係に及ぼす影響が異なるのは明らかで，ある条件下で実測した  $S_{BET}$  の変化を最も良く表現するパラメータ  $K$  と  $\delta$  の最適の組み合わせが決まると予想される。

## 3. 微結晶の層数 $n_L$ の影響

本研究では，石炭，やし殻など微結晶の層数  $n_L$  が 4～5 で，一層の大きさが

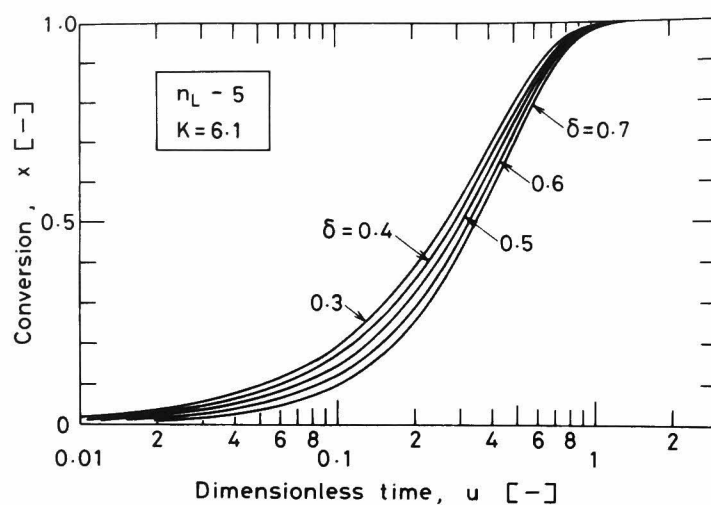


図 2.8  $x$  対  $u$  の関係に対する  $\delta$  の影響  
(計算に採用したパラメータは図 2.6 に同じ)

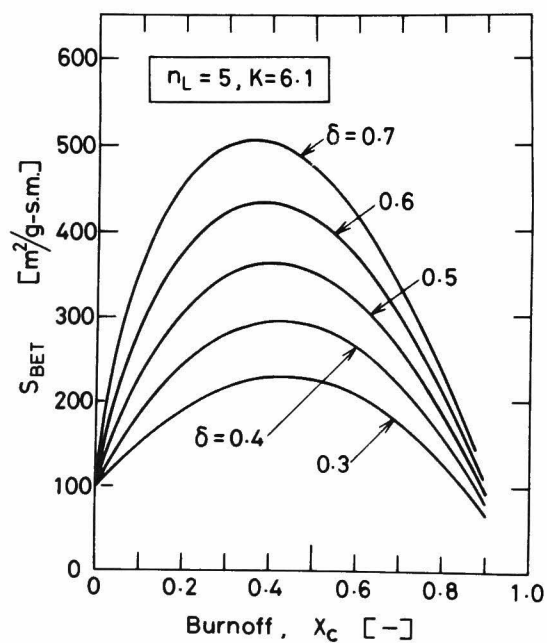


図 2.9  $S_{BET}$  対  $X_c$  の関係に対する  $\delta$  の影響  
(計算に採用したパラメータは図 2.7 に同じ)

20Å程度のものを解析の対象としているので、微結晶を立方体で近似しても実際の微結晶の形状とは大きく異ならない。しかし、 $n_L$ が大きくなると微結晶を立方体で近似するのは無理があり、解析の方法を変更しなければならない。ここでは、 $n_L = 10$ 程度までは本モデルが適用できるものとして $n_L$ の影響を検討した。

式(2.12)よりわかるように $x$ 対 $u$ の関係には $n_L$ の値は直接影響しないので、 $S_{BET}$ 対 $X_c$ の关系到 $n_L$ が与える影響について検討した。 $n_L = 5$ と10の場合について比較した結果を図2.10に示している。 $n_L = 10$ とすると $n_L = 5$ の場合に比較して $d$ は2倍になるので、式(2.10)よりわかるようにパラメータ $K$ の値は $\frac{1}{2}$ になる。したがって $K$ の値としては、 $n_L = 5$ の場合6.10、 $n_L = 10$ の場合は3.05を採用している。 $n_L$ が大きくなると、 $S_{BET}$ の最大値は小さくなり、また $S_{BET}$ の最大値を与える $X_c$ の値も大きくなるようである。

パラメータ $K$ 、 $\delta$ 、 $n_L$ が細孔容積 $V$ 対 $X_c$ の关系到及ぼす影響について検討した結果は示していない。その理由は、細孔容積 $V$ が賦活率 $X_c$ の別の表現にすぎないため、 $V$ 対 $X_c$ の关系到にはこれらのパラメータがほとんど影響しないからである。

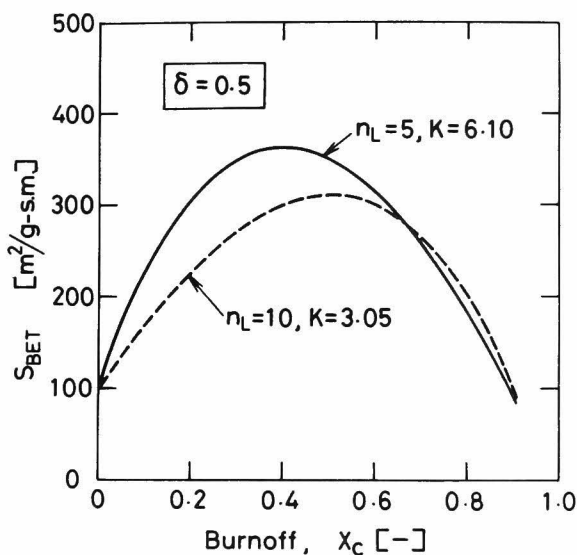


図 2.10  $S_{BET}$  対  $X_c$  の関係に対する微結晶の層数  $n_L$  の影響  
(計算に採用したパラメータは図 2.7 に同じ)

## 2.3 モデルによる計算値と実測値の比較

第1章において、三池炭(MC)とヴィクトリア炭(VC)を賦活して製造した活性炭について実測した $S_{BET}$ ,  $V$ と $X_c$ の関係を示したが、ここではこれらの結果とモデルによる計算値の比較を行う。また参考のために、三吉<sup>13)</sup>がフェノール樹脂廃棄物を賦活して得た活性炭に対する実測値と、本モデルによる計算値の比較を行う。

モデルによる計算は、本来、2.2.2に示した手順に従って行うべきであるが、ここでは、実測した $x$ ,  $S_{BET}$ ,  $V$ の変化をモデルによって説明できるか否かを検討するためにまずSimplex法によってモデルによる計算値と実測値が最も良く一致する $K$ と $\delta$ の値をあらかじめ決定した。ついで、それらの値を用いて計算した結果と実測値を比較した。なお、 $n_L$ の値は常に5を採用した。以下に示すように、Simplex法で決定された $\delta$ の値は0.27～0.57であり予想された程度の値であった。

### 2.3.1 反応率 $x$ と時間 $t$ の関係

Murphree<sup>14)</sup>は第3章に示す熱天秤型反応装置を用いて反応律速下でVC, MC炭の $x$ 対 $t$ の関係を得ている。VC炭について、彼の得た実測値と本モデルによる計算値とを比較した結果を図2.11に示している。3つの異なる温度(750, 800, 850℃)における実測値が、 $x$ の大きい範囲を除いて $K = 1.26$ ,  $\delta = 0.27$ として

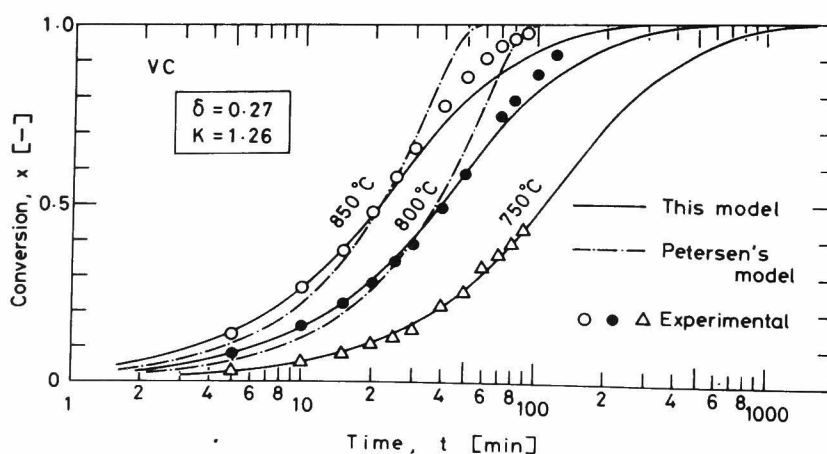


図 2.11 実測値とモデルによる計算値の比較  
( $x$  対  $t$  の関係, 試料ヴィクトリア炭)  
( $\rho_c = 1.76 \text{ g/cm}^3$ ,  $\epsilon_0 = 0.212$ )

モデルによって計算した結果と良好な一致を示している。比較のために Petersen のモデルによる計算線も示されているが実測値との一致は良くない。

### 2.3.2 細孔表面積 $S_{\text{BET}}$ 、細孔容積 $V$ と賦活率 $X_c$ の関係

図 2.12 に、三池炭 (MC) を賦活した場合の  $S_{\text{BET}}$ 、 $V$  対  $X_c$  の実測値とモデルによる計算値の比較を示す。 $S_{\text{BET}}$  の計算には炭化物の表面積  $S_{\text{BET}0}$  が必要であるが、第 1 章で述べたように窒素吸着法では炭化物の表面積を測定できない。そこで、 $S_{\text{BET}0}$  も未知パラメータとして Simplex 法であらかじめ決定しておいて、その値を用いて計算を行った。 $S_{\text{BET}0} = 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\delta = 0.47$ 、 $K = 6.1$  と選ぶと実測値と計算値が最良の一致を示し、本モデルが有効であるのが明らかとなった。

ところで、Petersen のモデルによると、炭素のみから成る炭化物の単位質量を基準とした細孔表面積  $S_f$  は

$$S_f = \frac{\epsilon_0 \xi (2G - 3\xi)}{r_0 (G - 1)} \quad (2.35)$$

と表わされる。式 (2.31) と (2.35) は本モデルの基礎式 (2.12)、(2.15) に対応する式であるので、 $\epsilon_0$  と  $S_{\text{BET}0}$  が与えられれば  $S_{\text{BET}}$  対  $X_c$  の関係が得られる。

そこで図 2.12 には、Petersen のモデルで  $S_{\text{BET}0} = 100 \text{ m}^2/\text{g}$  と  $256 \text{ m}^2/\text{g}$  (第 1 章で  $\text{CO}_2$  吸着法で決定した  $S_{\text{BET}0}$ , 表 1.4a 参照) とした場合の計算結果を比較のために示したが、いずれの場合も実測値との一致はよくない。

また、Wolff のモデルによると、 $S_f$  と  $x$  の関係は次式で与えられる。<sup>23)</sup>

$$S_f = \frac{2618(3-2x)}{n_L} + \frac{1309x(n_L - x n_L - 1)(n_L + x n_L - 2)}{n_L(n_L - 1)} \quad (2.36)$$

上式中に含まれるパラメータは微結晶の層数  $n_L$  のみであり、計算は非常に容易である。Wolff のモデルを MC 炭のデータに適用すると、 $S_{\text{BET}0} = 100 \text{ m}^2/\text{g}$  と選んだ場合  $n_L$  は 67.7 となり Franklin らの考えている微結晶の層数よりはるかに大きくなる。したがって、Wolff のモデルは適用できないと考えられるが、一応計算した結果を図 2.12 に示している。 $X_c$  の小さい範囲を除いて計算値と実測値の一致は良くない。さらに  $S_{\text{BET}0}$  を  $50 \text{ m}^2/\text{g} \cdot \text{s.m.}$  (この場合  $n_L = 135.4$  となる) と小さくして計算してみたが、やはり実測値との一致は良くない。このように、 $n_L$  を単なるパラメータと考えたとしても、Wolff のモデルでは MC 炭のデータの変化を説明できない。



細孔容積  $V$  についても実測値と本モデルによる計算値はまずまずの一致を示している。 $X_c$  が小さい範囲で両者が一致しないのは、第 1 章で述べたように MC 炭には閉塞孔が存在したためである。

図 2.13 は、ヴィクトリア炭 (VC) を賦活して得た活性炭について同様の比較を行った結果である。VC 炭の  $S_{BET}$  は MC 炭の場合とは異なり  $X_c$  の増加とともに減少するが、モデルによる計算値とは非常に良く一致する。比較のために、 $S_{BET0}$  を 550, 500, 450  $m^2/g$  と変化させて Petersen のモデルを適用した結果、ならびに  $S_{BET0}$  を 550  $m^2/g$  ( $n_L = 13.9$ ), 450  $m^2/g$  ( $n_L = 17.0$ ) として Wolff のモデルを適用した結果も示されているが、本モデルによる計算線とは変化の様子が異なり、実測値との一致は良くない。細孔容積  $V$  についても実測値と本モデルによる計算値は良好な一致を示す。

図 2.14 には、フェノール樹脂廃棄物 (PF) を賦活して得られた活性炭<sup>13)</sup> について同様の比較を行った結果を示している。この場合、 $S_{BET}$  はすべて  $CO_2$  吸着法によって測定されているので、 $S_{BET0}$  の値も既知である。実測値とモデルによる計算値は非常に良い一致を示している。 $\delta$  の値は MC, VC 炭に比較してやや大きめ ( $\delta = 0.57$ ) であるが、これはフェノール樹脂の炭化物の方が結晶化が進んでいるためと考えられる。この場合、Petersen のモデルではやはり実測値の変化を説明できないが、Wolff のモデルによる計算値は実測値とまずまずの一致を示す。しかし、Wolff のモデルでは  $n_L = 20.3$  と選ぶ必要がある。フェノール樹脂の炭化物にもかなりの閉塞孔が存在するようで、 $X_c$  が小さい範囲での  $V$  の計算値と実測値はやや異なる。

### 2.3.3 反応律速の仮定の妥当性について

本研究で賦活反応モデルの検討に用いた三つの炭素材料のうちでは、VC 炭の炭化物の反応速度が最も大きかった。そこで、VC 炭について実測した  $x$  対  $t$  の関係を利用して、賦活反応モデルの導出の前提となった反応律速の仮定が満足されているか否かを検討した。

まず図 2.11 に示した結果より各温度における未組織の炭素の反応完了時間  $t^*$  が表 2.1 のように得られる。ここで、 $x$  対  $u (= t/t^*)$  の理論曲線としては温度によらず  $K = 1.26$  を用いている。 $t^*$  は式 (2.4) で定義されているので、次の関係式より  $k_a/r_g$  の値が得られる。

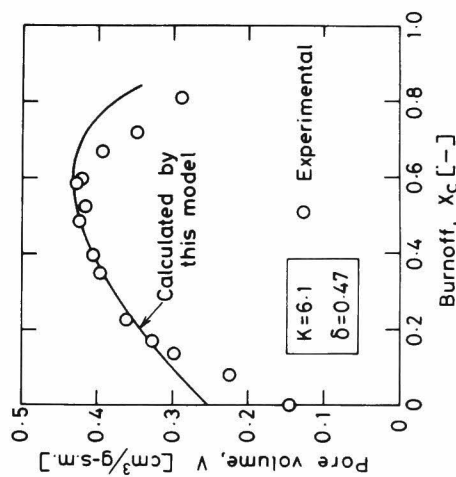
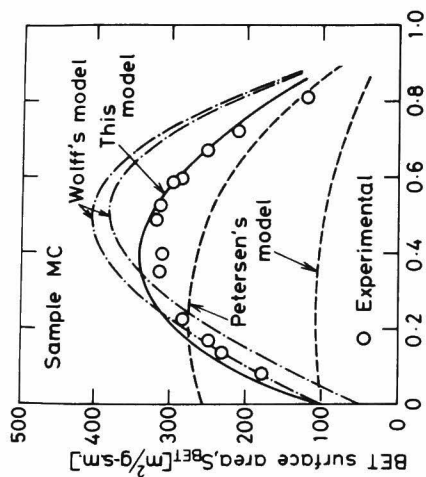


図 2.12 実測値とモデルによる計算値の比較 (試料: 三池炭)  
( $\rho_c = 1.83 \text{ g/cm}^3$ ,  $\beta = 0.835$ ,  
 $\omega_0 = 0.138$ ,  $\epsilon_0 = 0.242$ )

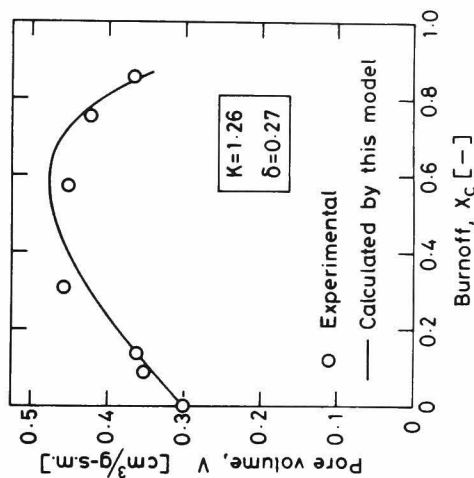
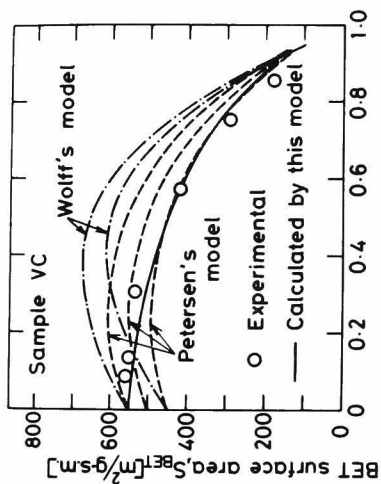


図 2.13 実測値とモデルによる計算値の比較 (試料: ヴィクトリア炭)  
( $\rho_c = 1.76 \text{ g/cm}^3$ ,  $\beta = 0.819$ ,  
 $\omega_0 = 0.028$ ,  $\epsilon_0 = 0.212$ )

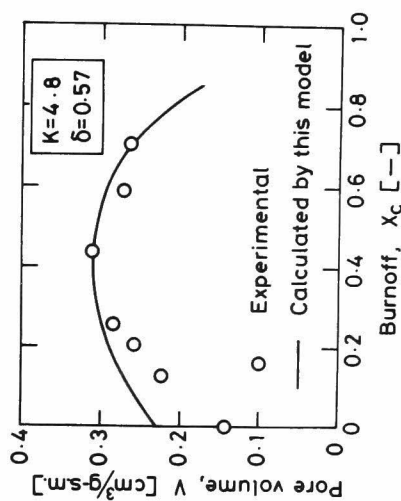
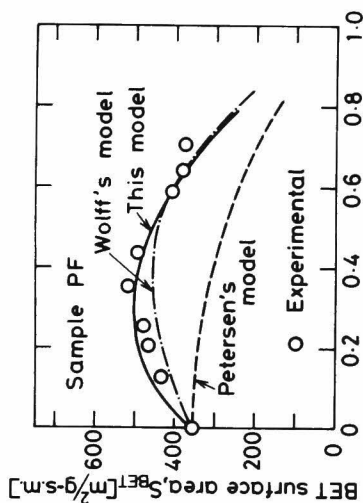


図 2.14 実測値とモデルによる計算値の比較 (試料: フェノール樹脂)  
( $\rho_c = 1.82 \text{ g/cm}^3$ ,  $\beta = 0.63$ ,  
 $\omega_0 = 0.081$ ,  $\epsilon_0 = 0.31$ )

$$\frac{k_a}{r_g} = \left( \frac{\rho_a}{C_{A0} M_a} \right) \left( \frac{1}{t^*} \right) \quad (2.37)$$

ここで、未組織の炭素の密度  $\rho_a$  は式(2.30)の関係より  $1.55 \text{ g/cm}^3$ 、また、未組織の炭素の分子量  $M_a \cong M_\ell = 12 \text{ g/mol}$  としている。 $k_a/r_g$  の値が得られると、式(2.10)を利用して  $k_\ell$  の値が得られる。各温度に対する  $k_a/r_g$ ,  $k_\ell$  の値を表 2.1 に一括して示している。これらの値を Arrhenius plot すると図 2.15 に示すように良好な直線関係が得られ、活性化エネルギー  $E$  は  $k_a$ ,  $k_\ell$  とともに  $32 \text{ kcal/mol}$  となり、拡散過程で通常みられる活性化エネルギーよりも大きく反応律速にあると予想されるが、もう少し定量的に考察してみる。

本研究では、微結晶と未組織の炭素の反応を別々に考えているためやや複雑であるが、次の二つのモデュラスが十分小さければ反応律速の仮定が満足されると考えられる。

$$H_0 = \frac{R_0}{3} \sqrt{\frac{3k_a(1-\epsilon_a)}{2r_g D_e}} \quad (2.38)$$

$$h_0 = \ell \sqrt{\frac{2k_\ell}{r_0 D_K^0}} \quad (2.39)$$

$H_0$  は Szekely ら<sup>19)</sup>によって Grain model に対する Thiele modulus として定義されたものであり、 $h_0$  は Mingle and Smith<sup>12)</sup>が触媒反応に対して定義したミクロ Thiele modulus に対応するものである。上式中で、 $R_0$  は粒子半径、 $\epsilon_a$  はマクロ空隙率、 $D_e$  はマクロ孔内の反応ガスの有効拡散係数、 $\ell$  は細孔の平均長さ、 $D_K^0$  は炭化物の微粒子内における反応ガスの Knudsen 拡散係数である。

850℃における  $H_0$  と  $h_0$  の計算に際してそれぞれの変数には次の値を採用した。

$$R_0 = 0.05 \text{ cm}, \quad \epsilon_a = 0.177, \quad k_a/r_g = 3.00 \text{ sec}^{-1}$$

$$D_e \cong 0.09 \text{ cm}^2/\text{sec} \text{ (estimated by Random pore model}^{21)\text{)}})$$

$$\ell \cong 1 \text{ } \mu, \quad r_0 \cong 20 \text{ } \text{\AA}, \quad D_K^0 = 9.70 \times 10^3 r_0 \sqrt{T/M_{H_2O}}$$

$$= 1.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

以上の数値を式(2.38), (2.39)に代入すると

Table 2.1 Rate constants for VC char.

Temp. T [ °C ]	t* [min]	C <sub>A0</sub> × 10 <sup>5</sup> [mol/cm <sup>3</sup> ]	k <sub>a</sub> /r <sub>g</sub> [sec <sup>-1</sup> ]	k <sub>ℓ</sub> × 10 <sup>7</sup> [cm/sec]
750	250	1.19	0.732	0.571
800	123	1.14	1.56	1.22
850	67.0	1.09	3.00	2.34

The parameters were selected as n<sub>L</sub>=5, K=1.26, δ=0.27 and d=17.2Å.

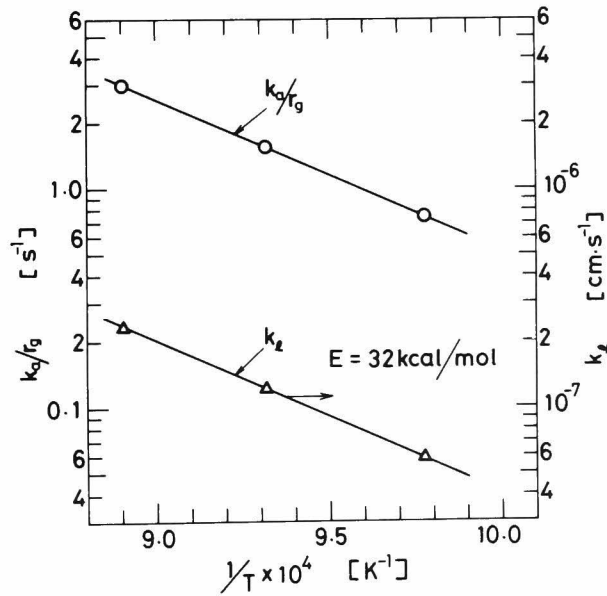


図 2.15  $k_a/r_g$ ,  $k_\ell$  の Arrhenius plot

$$H_0 = 0.106, \quad h_0 = 0.0012$$

となり、十分反応律速と見なし得る領域である。

## 結 言

- (1) 活性炭の原料となる炭化物の粒子は、一般にミクロンオーダーの微粒子(Grain)から成り、Grainはグラファイト状の層が重なり合った微結晶と組織化されていない炭素から構成されていると考えられている。このような構造をもった炭化物の賦活反応を解析する新しいモデルを提出した。反応律速の場合について導出されたこのモデルでは、1個のGrainの変化に注目すると、まず反応性に富んだ未組織の炭素が界面反応律速で反応して未反応核が縮小し、ついでその外側の領域に残存する微結晶の反応が進行すると考えている。微結晶の反応はWolf<sup>24)</sup>の提出したモデルに準じて導かれ、生成する細孔の数を確率的に数え上げることによって細孔表面積の変化を計算できる。
- (2) 本モデルは、炭化物中に含まれる微結晶の割合を表わすパラメータ $\delta$ と反応速度定数を含んだパラメータKを適当に組み合わせると、細孔表面積 $S_{\text{BET}}$ が賦活率 $X_c$ に対して最高値を有する場合や単調に減少する場合にも適用できる。そして、たとえばPetersenのモデル<sup>16)</sup>、Wolfのモデル<sup>24)</sup>よりも精度良く実測値の変化を推定できる。
- (3) 三池炭、ヴィクトリア炭、フェノール樹脂廃棄物の炭化物を賦活して得られた実験結果とモデルによる計算値は非常に良い一致を示し、本モデルの妥当性が示された。
- (4) 炭化物中に含まれる微結晶の割合を表わすパラメータ $\delta$ とグラファイト状の層数 $n_L$ の値を何らかの方法で知ることができると、反応律速下で反応率 $x$ と時間 $t$ の関係を測定してパラメータKさえ決定すれば、本モデルによって細孔表面積 $S_{\text{BET}}$ の変化を予測できる。

### 〔 Appendix 2.1 〕 反応率 $x$ と細孔容積 $V_f$ の計算式の導出法（別法）

未組織の炭素のみの反応率を $X_a$ 、微結晶のみの反応率を $X_\ell$ で表わすことにすると、 $X_a$ 、 $X_\ell$ はそれぞれ次式で定義される。

$$X_a = \frac{\frac{4}{3}\pi(r_g^3 - r_c^3)}{\frac{4}{3}\pi r_g^3} = 1 - \xi_c^3 \quad (2A.1)$$

$$X_{\ell} = 1 - \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3 + \int_{r_c}^{r_g} 4\pi r^2 (1-x_{\ell}) dr}{\frac{4}{3}\pi r_g^3} \quad (2A.2a)$$

$$= X_a - \frac{\int_{r_c}^{r_g} 4\pi r^2 (1-x_{\ell}) dr}{\frac{4}{3}\pi r_g^3} \quad (2A.2b)$$

$$= \frac{\int_{r_c}^{r_g} 4\pi r^2 x_{\ell} dr}{\frac{4}{3}\pi r_g^3} \quad (2A.2c)$$

式(2A.1)を用いて式(2.1)を  $X_a$  に関する式で表わすと

$$\frac{dX_a}{du} = 3(1-X_a)^{2/3} \quad (2A.3)$$

が得られる。

次に、式(2A.2)より  $x_{\ell}$  を消去するために、まず式(2.6)の両辺に  $4\pi r^2$  を乗じて  $r_c$  から  $r_g$  まで積分すると、左辺は次のように変形できる。

$$\begin{aligned} & \int_{r_c}^{r_g} 4\pi r^2 \frac{\partial x_{\ell}}{\partial t} dr \\ &= \frac{d}{dt} \int_{r_c}^{r_g} 4\pi r^2 x_{\ell} dr - 4\pi r_g^2 x_{\ell}(r_g) \frac{dr_g}{dt} + 4\pi r_c^2 x_{\ell}(r_c) \frac{dr_c}{dt} \end{aligned} \quad (2A.4a)$$

$$= \frac{d}{dt} \int_{r_c}^{r_g} 4\pi r^2 x_{\ell} dr \quad (2A.4b)$$

したがって

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \int_{r_c}^{r_g} 4\pi r^2 x_{\ell} dr \\ &= \frac{4M_{\ell} k_{\ell} C_{A0}}{\rho_{\ell} d} \int_{r_c}^{r_g} 4\pi r^2 (1-x_{\ell}) dr \end{aligned} \quad (2A.5)$$

が成立する。上式の左辺に式(2A.2c)の、右辺に式(2A.2b)の関係を代入して整理すると、最終的に次の式が得られる。

$$\frac{dX_{\ell}}{du} = K(X_a - X_{\ell}) \quad (2A.6)$$

式(2A.3)と(2A.6)が基礎式である。初期条件は

$$X_a = 0, \quad X_{\ell} = 0 \quad ; \quad u = 0 \quad (2A.7)$$

であるが、 $u > 1$ では $X_a = 1$ となるので、式(2A.6)の代りに

$$\frac{dX_{\ell}}{du} = K(1 - X_{\ell}) \quad (2A.8)$$

を解くことになる。

式(2A.3), (2A.6) ~ (2A.8)の積分を実行すると、 $u \leq 1$ の場合については

$$X_a = 1 - (1-u)^3 \quad (2A.9)$$

$$\begin{aligned} X_{\ell} = 1 - (1-u)^3 - \frac{3}{K} \{ (1-u)^2 + \frac{2}{K}(1-u) + \frac{2}{K^2} \} \\ + \frac{3e^{-Ku}}{K} \left( 1 + \frac{2}{K} + \frac{2}{K^2} \right) \end{aligned} \quad (2A.10)$$

$u > 1$ については

$$X_a = 0 \quad (2A.11)$$

$$X_{\ell} = 1 + \frac{3e^{-Ku}}{K} \left\{ 1 + \frac{2}{K} + 2(1-e^{-K}) \frac{2}{K^2} \right\} \quad (2A.12)$$

が得られる。

このようにして得られた $X_a$ と $X_{\ell}$ を用いると、総括の反応率 $x$ 、細孔容積 $V_f$ は次式で計算できる。

$$x = 1 - \frac{\frac{4}{3}\pi r_g^3 \{ \rho_a (1-\delta)(1-X_a) + \rho_{\ell} \delta (1-X_{\ell}) \}}{\frac{4}{3}\pi r_g^3 \{ \rho_a (1-\delta) + \rho_{\ell} \delta \}} \quad (2A.13)$$

$$V_f = V_{f0} + \frac{(1-\delta)\rho_a}{(1-\delta)\rho_a + \delta\rho_{\ell}} \frac{X_a}{\rho_a} + \frac{\delta\rho_{\ell}}{(1-\delta)\rho_a + \delta\rho_{\ell}} \frac{X_{\ell}}{\rho_{\ell}} \quad (2A.14)$$

〔 Appendix 2.2 〕 微結晶中に存在する細孔の個数  $N_{P,T}$  ならびに  $N_P(W)$  の  
計算法

1.  $N_{P,T}$  の計算

$n_L$  層の微結晶から任意に  $n_X$  層を取り除く問題を、一列に並べられた  $n_L$  個の箱の中に  $n_X$  の玉（但し  $n_X \leq n_L$ ）を入れる問題に置き変えて議論を進める。ただし、1つの箱には1個の玉しか入らない。

(i)  $n_X$  個の玉を  $n_L$  の箱に入れる場合の数、言い変えると  $n_L$  個の箱から任意に  $n_X$  個の箱を選ぶ場合の数は

$$C(n_L, n_X)$$

(ii)  $n_X$  個の玉を  $n_L$  個の箱に入れる場合に、図 2A.1 に示したように、まず  $n_X$  個の玉を  $i$  個の組（ $i \leq n_X$ ）に分けてから入れるとすると、 $n_X$  個を  $i$  個の組に分ける場合の数は

$$C(n_X - 1, i - 1)$$

ここで、たとえば  $j$  番目の組に3個の玉が選ばれたとすると、その3個は隣り合った箱に入れられるものとする。

(iii)  $i$  個の組に分けられた  $n_X$  個の玉を  $n_L$  個の箱に分配する場合、次の3つの場合が存在し、各々の場合の数が計算できる。

① 両端の箱に必ず玉が入っている場合

$$C(n_L - n_X - 1, i - 2)$$

② 両端の箱のいずれか一方に玉が入っている場合

$$2 \times C(n_L - n_X - 1, i - 1)$$

③ 両端の箱には玉が入っていない場合

$$C(n_L - n_X - 1, i)$$

(iv) 次に、上の議論を  $n_L$  層より成る微結晶より  $n_X$  層が取り除かれた場合に置き変える。まず①の場合は微結晶の最上層と最下層が取り除かれた場合に対応し、この場合に形成される細孔（微結晶中に形成されるすき間）の数は  $(i-2)$  個である。したがって、①の事象によって平均的に形成される細孔の数は

$$\frac{\sum_i \{ (i-2) \times C(n_X - 1, i - 1) \times C(n_L - n_X - 1, i - 2) \}}{C(n_L, n_X)} \quad (2A.15)$$

と表わせる。同様に考えると、事象②の場合には  $(i-1)$  個の細孔が、③の場合に



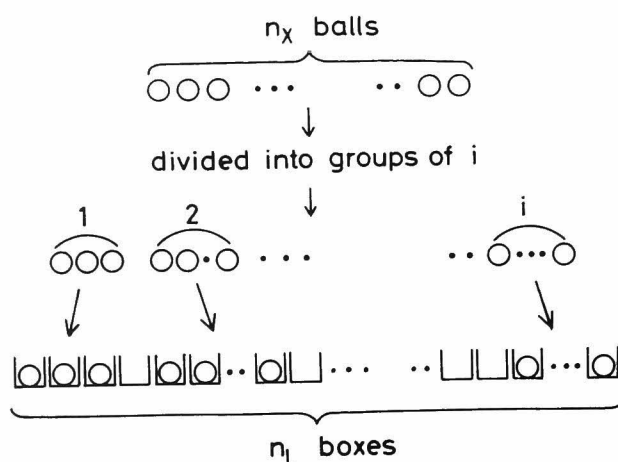


図 2A.1 微結晶内に形成される細孔の数を計算するための参考図

は  $i$  個の細孔が形成される場合に対応し，最終的に  $n_L$  層の微結晶から  $n_X$  層を取り除いた場合に平均的に形成される細孔の数  $N_{P,T}$  は

$$N_{P,T} = \sum_i [C(n_X-1, i-1) \times \{ (i-2)C(n_L-n_X-1, i-2) + 2(i-1)C(n_L-n_X-1, i-1) + iC(n_L-n_X-1, i) \}] / C(n_L, n_X) \quad (2A.16)$$

と表わせる。ここで，組み合わせの基本公式

$$C(n, r) = C(n-1, r) + C(n-1, r-1) \quad (2A.17)$$

$$n \times C(n, r) = (r+1) \times C(n, r+1) \quad (2A.18)$$

を用いて式 (2A.16) を整理すると式 (2.18) が得られる。

$$N_{P,T} = \frac{(n_L-n_X-1) \sum_i \{ C(n_X-1, i-1) \times C(n_L-n_X, i-1) \}}{C(n_L, n_X)} \quad (2.18)$$

## 2. $N_p(W)$ の計算

1. では細孔の径 (すき間の幅) を問題にせずに生成される細孔の数を計算した。

次に、 $N_{p,T}$ のうちで、 $W$ 個の層が重なり合って取り除かれて形成される細孔の数  $N_p(W)$ がいくらであるかを検討する。1.と同様に、最初は  $n_X$  個の玉を  $n_L$  個の箱に分配する問題として考える。

(i)  $n_X$  個の玉を  $i$  個の組に分けた場合に、 $W$ 個の玉より成る組がいくつあるかをまず考える。いま、 $n_X$  個の玉が図 2A.2 のように分けられたとする。このようになるのは、 $n_X$  個の中から  $W$ 個の玉をあらかじめ選び、残った  $(n_X - W)$  個の玉を  $(i-1)$  の組に分ける場合の数であるから

$$i \times C(n_X - W - 1, i - 2) \quad (2A.19)$$

存在する。上式で  $i$  が乗じられているのは、 $W$ は  $i$  個の組の何番目でもよいからである。しかし、この式は  $w_k \neq W$  ( $k=2, 3, \dots, i$ ) の場合にのみ成立する。もし  $w_k = W$  となる  $w_k$  が 1 つ存在する場合 ( $i$  個の組の中に  $W$ 個の玉より成る組が 2 つある場合)、式 (2A.19) では場合の数として 2 倍数えたことになる。同様に、 $w_k = W$  となる  $w_k$  が  $(j-1)$  個存在すれば  $j$  倍数えたことになる。

ところが、 $W$ 個の玉より成る組を  $W$ の幅をもった細孔に置き変えると、 $W$ が 2 つあれば 2 つの細孔、 $j$  個あれば  $j$  個の細孔が存在することになる。したがって、式 (2A.19) は  $W$ の細孔が形成される場合の数と、その場合に存在する  $W$ の幅を有する細孔の数をかけ合せたものを表わしている。

(ii) 次に、 $i$  個に分けられた  $n_X$  個の玉を  $n_L$  個の箱に分ける場合の数は

$$C(n_L - n_X + 1, i)$$

である。したがって、微結晶の最上層、最下層が取り除かれても細孔と見なすと、微結晶中に形成される  $W$ の幅をもった細孔の数  $N'_p(W)$  は次のように表わせる。

$$N'_p(W) = \frac{\sum_i \{i \times C(n_X - W - 1, i - 2) \times C(n_L - n_X + 1, i)\}}{C(n_L, n_X)} \quad (2A.20)$$

次に、上式から微結晶の最上部、最下部が  $W$ 層重なり合って取り除かれた場合を差し引く。

(iii) 図 2A.3 を参照して考える。 $n_X$  個の玉を  $i$  個の組に分ける場合に、両端に  $W$  個の球から成る組が存在する場合の数は、 $(n_X - 2W)$  個の球を  $(i-2)$  個の組に分ける場合の数で、 $C(n_X - 2W - 1, i - 3)$  通り存在する。次に、このように分けられた球を  $n_L$  個の箱の両端の箱に必ず球が入るように分ける場合の数は  $(n_L - n_X + 1) - 2$  の仕切りから  $(i-2)$  の仕切りを選ぶ場合に相当し、 $C(n_L - n_X - 1, i - 2)$  通り存

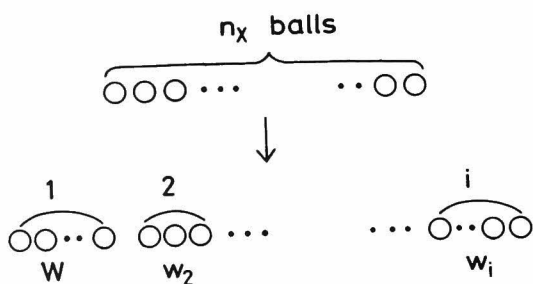


図 2A.2  $N_p(W)$  計算のための参考図

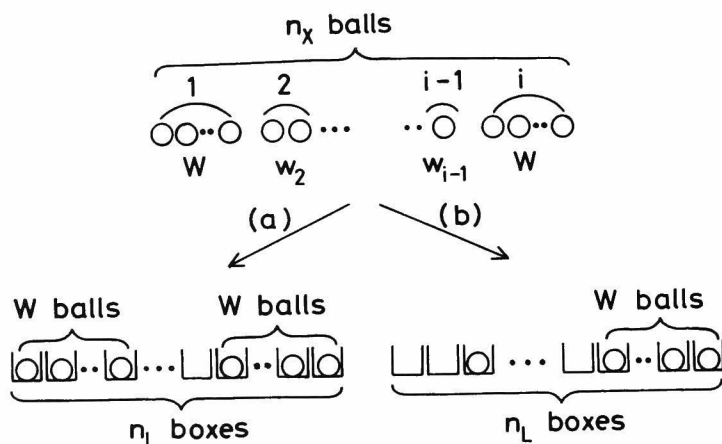


図 2A.3  $N_p(W)$  計算のための参考図

在する。この場合、 $W$ の幅をもった細孔の数としては2つ数えすぎだから、式(2A.

20) から

$$N_1 = \frac{2 \sum_i \{C(n_X - 2W - 1, i - 3) \times C(n_L - n_X - 1, i - 2)\}}{C(n_L, n_X)}$$

を差し引く必要がある。

次に、 $n_L$  個の箱のいずれか一方の端に球が存在するように分けた場合は、まったく同様に考えて

$$N_2 = \frac{2 \sum_i \{C(n_X - 2W - 1, i - 3) \times C(n_L - n_X - 1, i - 1)\}}{C(n_L, n_X)}$$

を差し引く必要がある。

(Ⅳ) 次に、 $i$  個の組のいずれか一方の端の組が  $W$  個の玉より成る組となるように分ける場合を考える。この場合の数は、(Ⅲ)と同様に考えて  $2 \{C(n_X - W - 1, i - 2) - C(n_X - 2W - 1, i - 3)\}$  通りである。このように分けられた  $n_X$  個の玉を、 $n_L$  個の箱の両端の箱に球が存在するように球を分ける場合の数は  $C(n_L - n_X - 1, i - 2)$  通りで、これを細孔の数に置き変えると、この場合は  $W$  の幅の細孔を 1 つ数えすぎているから

$$N_3 = \frac{2 \sum_i \{C(n_X - W - 1, i - 2) - C(n_X - 2W - 1, i - 3)\} \times C(n_L - n_X - 1, i - 2)}{C(n_L, n_X)}$$

を差し引く必要がある。

さらに、 $n_L$  個の箱のいずれか一方の端の箱に球が存在するように球を分ける場合の数は  $2C(n_L - n_X - 1, i - 1)$  通りであるが、そのうちの半分は  $w_i$  個 ( $\approx W$ ) の球が連なった型で  $n_L$  個の箱のいずれか一方の端の  $w_i$  個の箱に入っている。したがって、場合の数は  $C(n_L - n_X - 1, i - 1)$  通りでよい。これを細孔の数に置き変えると

$$N_4 = \frac{2 \sum_i \{C(n_X - W - 1, i - 2) - C(n_X - 2W - 1, i - 3)\} \times C(n_L - n_X - 1, i - 1)}{C(n_L, n_X)}$$

を差し引けばよいことになる。

以上の考察より、 $n_L$  層の微結晶から  $n_X$  層がガス化されて消失した場合、1 つの微結晶内に形成される細孔の数  $N_P(W)$  は

$$N_P(W) = N'_P(W) - (N_1 + N_2 + N_3 + N_4) \quad (2A.21)$$

と表わされる。式 (2A.21) に式 (2A.20) と  $N_1 \sim N_4$  を代入して整理すると

$$N_P(W) = \sum_i [C(n_X - W - 1, i - 2) \times \{iC(n_L - n_X + 1, i) - 2C(n_L - n_X + 1, i - 2) - 2C(n_L - n_X - 1, i - 1)\}] / C(n_L, n_X) \quad (2A.22)$$

式 (2A.17), (2A.18) の基本公式を繰り返し使用して上式を整理すると

$$N_P(W) = \frac{(n_L - n_X - 1) \sum_i \{C(n_X - W - 1, i - 2) \times C(n_L - n_X, i - 1)\}}{C(n_L, n_X)} \quad (2.19)$$

が得られる。

さらに、式(2A.17)を利用すると

$$\sum_W C(n_X - W - 1, i - 2) = C(n_X - 1, i - 1) \quad (2A.23)$$

の関係が成立することが証明できるので

$$N_{P,T} = \sum_W N_P(W) \quad (2.20)$$

が得られる。

### 〔 Appendix 2.3 〕 式(2.27)～(2.29)の導出法

第1章で示したように、実測されるのは灰分を含んだ炭化物を基準とした賦活率  $X_c$ 、細孔表面積  $S_{BET}$ 、細孔容積  $V$  であった。したがって、これらの値と賦活反応モデルによって得られる  $x$ 、 $V_f$ 、 $S_f$  の関係を知る必要がある。

#### 1. $x$ と $X_c$ の関係

反応率  $x$  は、粒子の中に単位体積を設定しその体積中の炭素のみの重量変化を考えれば計算でき、次のように表わせる。

$$x = 1 - \frac{\gamma_B(1-\omega)}{\gamma_{B0}(1-\omega_0)} \quad (2A.24)$$

ここで、 $\omega$  は活性炭中の灰分の含有率である。 $\omega$ 、 $r_B/r_{B0}$  が次のように表わせることが第1章で示された。

$$\omega = \omega_0 / (1 - \beta X_c) \quad (2A.25)$$

$$\gamma_B / \gamma_{B0} = 1 - \beta X_c \quad (2A.26)$$

式(2A.25)、(2A.26)の関係を式(2A.24)に代入して整理すると式(2.27)が得られる。

$$X_c = (1 - \omega_0)x / \beta \quad (2.27)$$

#### 2. $S_f$ 、 $V_f$ と $S_{BET}$ 、 $V$ の関係

灰分を含んだ  $(1 - X_c)g$  の活性炭の有する表面積が  $S_{BET}$  として定義されている。ところで、 $(1 - X_c)g$  の活性炭中には  $(1 - X_c)(1 - \omega)g$  の炭素が含まれている。炭素  $(1 - x)g$  中に含まれる表面積を  $S_f$  と定義しているから、炭素  $(1 - X_c)(1 - \omega)g$

中に含まれる表面積は  $S_f(1-X_c)(1-\omega)/(1-x)$  と表わせる。これは  $S_{\text{BET}}$  に等しいから

$$\frac{(1-X_c)(1-\omega)}{1-x} S_f = S_{\text{BET}} \quad (2A.27)$$

が成立する。一方、式(2A.24), (2A.26) より

$$\frac{1-\omega}{1-x} = \frac{1-\omega_0}{\gamma_B/\gamma_{B0}} = \frac{1-\omega_0}{1-\beta X_c} \quad (2A.28)$$

と表わせる。式(2A.28)の関係を式(2A.27)に代入すると

$$S_{\text{BET}} = \frac{(1-\omega_0)(1-X_c)}{1-\beta X_c} S_f \quad (2.29)$$

が得られる。

式(2.28)の関係も全く同様にして導かれる。

# NOMENCLATURE

$C_{A0}$	= concentration of reactant gas	[mol/cm <sup>3</sup> ]
$D_e$	= effective diffusivity within particle	[cm <sup>2</sup> /sec]
$D_K$	= Knudsen diffusivity within micro pore	[cm <sup>2</sup> /sec]
$d$	= size of crystallite assumed by cube	[ Å ]
$H_0$	= particle Thiele modulus	[ - ]
$h_0$	= micro pore Thiele modulus	[ - ]
$K$	= dimensionless parameter $(=4(k_g/k_a)(\rho_a/\rho_g)(r_g/d))$	[ - ]
$k_a$	= reaction rate constant of unorganized carbon	[cm/sec]
$k_g$	= reaction rate constant of crystallite	[cm/sec]
$k_s$	= reaction rate constant of reactant solid	[cm/sec]
$\ell$	= average length of micro pore	[cm]
$M_a$	= molecular weight of unorganized carbon	[g/mol]
$M_B$	= molecular weight of reactant solid	[g/mol]
$M_\ell$	= molecular weight of crystallite	[g/mol]
$N_{p,T}$	= total number of pores created in a crystallite	
$N_p(W)$	= number of pores of W layers width in a crystallite	
$n_g$	= number of grains per unit weight of carbonized material (inert matter free basis, i.m.f.b.)	
$n_L$	= number of graphitic layers in a crystallite	
$n_X$	= number of graphitic layers removed during gasification	
$R_0$	= radius of particle	[cm]
$r$	= radial position within grain	[cm]
$r_c$	= radial position of reaction interface of unorganized carbon	[cm]
$r_g$	= radius of grain	[cm]
$r_0$	= mean radius of micro pore	[ Å ]
$S_f$	= surface area based on unit weight of carbonized material (i.m.f.b.)	[m <sup>2</sup> /g-c.m.]
$S_{BET}$	= BET surface area based on unit weight of starting material (inert matter containing basis, i.m.c.b.)	[m <sup>2</sup> /g-s.m.]
$s$	= surface area of a crystallite	[m <sup>2</sup> ]
$t$	= time	[min], [sec]

$t^*$  = time of completion of reaction of unorganized carbon [min], [sec]  
 $t_{ini}$  = time at which the reaction of crystallite begins [min], [sec]  
 $u$  = dimensionless time  $(= (k_a C_{A0} M_a) t / r_g^0 a)$  [ - ]  
 $V$  = pore volume based on unit weight of starting material (i.m.c.b.) [cm<sup>3</sup>/g-s.m.]  
 $V_f$  = pore volume based on unit weight of carbonized material (i.m.f.b.) [cm<sup>3</sup>/g-c.m.]  
 $X_a$  = overall conversion of unorganized carbon [ - ]  
 $X_c$  = burnoff (i.m.c.b.) [ - ]  
 $X_l$  = overall conversion of crystallite [ - ]  
 $x$  = overall conversion (i.m.f.b.) [ - ]  
 $x_l$  = conversion of crystallite at  $r$  within grain [ - ]

$\beta$  = absolute value of the slope of the relation  $\gamma_B / \gamma_{B0}$  vs.  $X_c$  [ - ]  
 $\gamma_B$  = particle density (i.m.c.b.) [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\delta$  = volume fraction of crystallite within carbon phase [ - ]  
 $\epsilon_a$  = macro porosity [ - ]  
 $\epsilon_0$  = micro porosity [ - ]  
 $\xi$  =  $r / r_g$  [ - ]  
 $\xi_c$  =  $r_c / r_g$  [ - ]  
 $\rho_a$  = density of unorganized carbon [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\rho_c$  = density of carbon phase  $(= \rho_a (1 - \delta) + \rho_l \delta)$  [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\rho_l$  = density of crystallite [g/cm<sup>3</sup>]  
 $\omega$  = ash content [ - ]

#### Subscript and Abbreviation

$0$  = value of the starting material  
 c.m. = carbonized material  
 i.m.c.b. = inert matter containing basis  
 i.m.f.b. = inert matter free basis  
 s.m. = starting material



#### LITERATURE CITED

- 1) Arnell, J. C. and W. M. Barss, Can. J. Research, A, 26, 236(1948).
- 2) Austin, A. E. and W. A. Hedden, Ind. Eng. Chem., 46, 1520(1954).
- 3) Avrami, M., J. Chem. Phys., 7, 1103(1939).
- 4) Bhatia, S. K. and R. D. Perlmutter, AIChE J., 25, 298(1979).
- 5) Dubinin, M. M., G. M. Plavnik and E. D. Zaverina, Carbon, 2, 261(1964).
- 6) Franklin, R. E., Proc. Roy. Soc.(London), A209, 196 (1951).
- 7) Freeman, E. M. and H. Marsh, Carbon, 8, 19(1970).
- 8) Hashimoto, K. and P. L. Silveston, AIChE J., 19, 259, 268(1973).
- 9) Hulburt, H. M. and S. Katz, Chem. Eng. Sci., 19, 555(1964).
- 10) Ishida, M. and C. Y. Wen, AIChE J., 14, 311(1968).
- 11) Kalback, W. M., L. F. Brown and R. E. West, Carbon, 8, 117(1970).
- 12) Mingle, J. O. and J. M. Smith, AIChE J., 7, 243(1961).
- 13) 三吉 裕, 京都大学修士論文 (1979).
- 14) Murphree, B. E., M. S. Thesis, The University of Tennessee(1977).
- 15) Park, J. Y. and O. Levenspiel, Chem. eng. Sci., 30, 1207(1975).
- 16) Petersen, E. E., AIChE J., 3, 443(1957).
- 17) Schechter, R. S. and J. L. Gidley, AIChE J., 15, 339 (1969).
- 18) Sohn, H. Y. and J. Szekely, Chem. Eng. Sci., 27, 763 (1972).
- 19) Szekely, J., J. W. Evans and H. Y. Sohn, "Gas-Solid Reactions", Academic Press(1976).

- 20) Szekely, J. and J. W. Evans, Chem. Eng. Sci., 25, 1087(1970), 26, 1901(1971).
- 21) Wakao, N. and J. M. Smith, Chem. Eng. Sci., 17, 825(1962).
- 22) Walker, P. L., H. A. Mckinstry and J. V. Pustinger, Ind. Eng. Chem., 46, 1651(1954).
- 23) Walker, P. L. and F. Rusinko, J. Phys. Chem., 59 245(1955).
- 24) Wolff, W. F., J. Phys. Chem., 62, 829(1958), 653 (1959).
- 25) Yagi, S. and D. Kunii, Proc. 5th Int. Symp. on Combustion, p231(1955).
- 26) 柳井 弘, 「活性炭読本」, p.102, 日刊工業新聞社(1976).

### 第3章 水処理に用いられた活性炭の加熱再生 反応の速度解析

#### 緒 言

活性炭の再生法としては、加熱再生法、薬品再生法、酸化分解法、微生物分解法などがあり、これらの詳細については浦野<sup>11)</sup>、鈴木<sup>9)</sup>、柳井<sup>15)</sup>などによって解説されている。これらの再生法のうちで、水処理に用いられた活性炭の再生には加熱再生法が広く採用されている。加熱再生法とは、種々の物質を吸着した活性炭（使用済活性炭）をロータリーキルン、多段炉などの再生反応装置により常温から800℃程度まで加熱し、吸着物質を分解除去するとともに、水蒸気、炭酸ガスなどの酸化性ガスを吹き込んで炭化した吸着物質ならびに活性炭の一部をガス化して吸着性能を回復させる再生法である。

ロータリーキルンや多段炉などの加熱再生装置の内部において使用済活性炭の温度は、たとえば図3.1に示したような温度パターンに従って上昇する。<sup>2)</sup>そのため再生装置内には、活性炭の乾燥が進行する乾燥ゾーン、吸着物質の熱分解、炭化が進行する熱分解ゾーンならびに800℃以上でのガス化反応が進行するゾーン

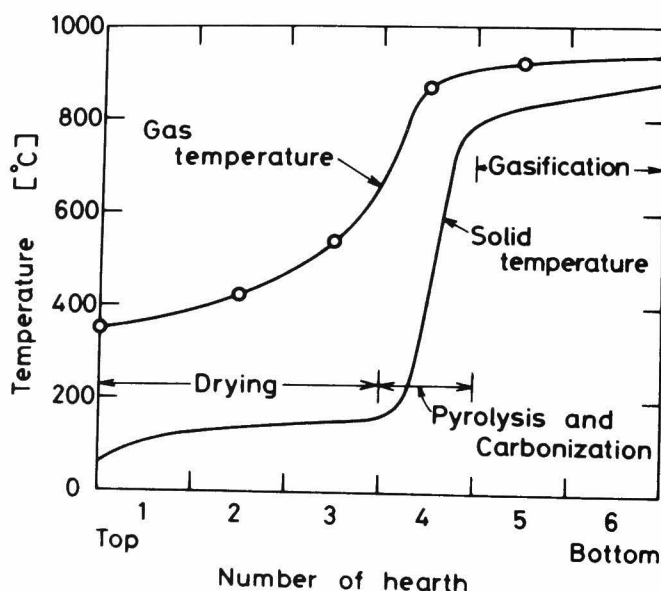


図 3.1 再生装置内の温度分布の例<sup>2)</sup> (多段炉)

が共存している。したがって、再生反応装置の合理的な設計法を確立するには、複雑な昇温条件下における使用済活性炭の熱分解ならびにガス化反応の解析を行う必要がある。

熱分解の過程については、単一成分が吸着した活性炭の熱重量変化曲線（TG 曲線）が実測され、簡単なモデルに基く解析が行われている。鈴木ら<sup>10)</sup>は単一有機物を吸着した場合の TG 曲線を三つのパターンに分類し、第一および第二のパターンを脱着モデルおよび単一の一次反応モデルにより解析している。また、浦野<sup>12)</sup>は酸素が共存する場合の熱分解速度について検討を加えている。その他にもいくつかの報告<sup>4,6)</sup>がなされているが、実廃水の処理に用いられた活性炭の場合には、浦野<sup>11)</sup>も述べているように TG 曲線は階段状ではなく連続的に変化することより、吸着物質は種々の温度で分解脱離するきわめて多数の成分の化合物である場合が多い。このような場合には、単一の脱着モデルや反応モデルにより熱分解反応を解析するのは明らかに無理がある。

炭素の水蒸気あるいは炭酸ガスによるガス化反応については従来より多くの研究がなされている。しかし、活性炭の加熱再生時には、吸着物質の熱分解と炭化した吸着物質ならびに活性炭そのもののガス化反応が同時に起こるため、従来の解析法をそのまま適用することはできない。

石炭の熱分解反応も多くの物質の分解反応から成ると考えられるが、Pitt<sup>8)</sup>、Anthony ら<sup>1)</sup>は等温で測定した TG 曲線を解析して熱分解反応の速度を検討している。彼らは、Vand<sup>13)</sup>が金属膜の抵抗変化を異なる活性化エネルギーをもった多数の反応が独立に起こるとして解析した方法を石炭の熱分解に適用している。種々雑多な物質を吸着している活性炭を加熱再生する場合の状況は石炭の熱分解に似ており、Vand の考え方が適用可能であると考えられる。

本章では、Vand の方法を修正発展させた方法によって熱分解ならびにガス化反応の速度解析を行う。この方法によると、一定の昇温速度下で TG 曲線を実測して活性化エネルギーの分布曲線を得ておけば、複雑な昇温条件下で操作される再生装置内の活性炭の重量変化を予測することができる。

### 3.1 加熱再生反応の速度解析

#### 3.1.1 解析法

使用済活性炭を再生する場合には、先に述べたように活性炭は再生反応装置内

を連続的に移動し、その間に乾燥、熱分解・炭化、ならびにガス化のゾーンを通過するが、ここでは、まず熱分解の過程について検討する。

都市下水の処理などに用いられた活性炭は種々雑多な物質を吸着しており、各々の物質の分解速度は異なる。通常、単一有機物質そのものの熱分解は不可逆の一次反応で表現できる場合が多いので、活性炭の再生反応では多くの一次反応が相互干渉をせずに独立に起こっていると仮定する。個々の反応速度の相異は活性化エネルギー  $E$  と頻度因子  $k_0$  の相異により表わされるので、 $j$  という吸着物質に注目すれば、その吸着量の減少速度は次式によって表わせる。

$$-\frac{dq_j}{dt} = k_{0j} e^{-E_j/RT} q_j \quad (3.1)$$

ここで、 $q_j$  は  $j$  という吸着物質の残存吸着量、 $E_j$ 、 $k_{0j}$  は吸着物質  $j$  に対する活性化エネルギーならびに頻度因子をそれぞれ表わす。また、 $t$  は時間、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度である。

個々の反応について  $k_{0j}$  と  $E_j$  を決定することができ、かつ個々の吸着物質の初期吸着量が既知であれば、式 (3.1) に従って熱分解反応を解析できる。しかし、多くの場合吸着成分数は不明であり、ましてや個々の成分の吸着量はわからない。そこで、吸着物質の数が多いこと、すなわち熱分解反応の数が多いことより、近似的に活性化エネルギー  $E$  が連続的に変化すると考える。そうすると、活性化エネルギーが  $E$  と  $E + \Delta E$  の間にある熱分解反応に対応する吸着物質の初期吸着量  $\Delta q_0$  は、総吸着量  $q_0$  と活性化エネルギーの密度分布関数  $f(E)$  を用いて次のように表現できる。

$$\Delta q_0 = q_0 f(E) \Delta E \quad (3.2)$$

ここで、 $f(E)$  は規格化されており、

$$\int_0^\infty f(E) dE = 1 \quad (3.3)$$

を満足する。また、活性化エネルギーが  $E$  と  $E + \Delta E$  の間にある吸着物質の吸着量  $\Delta q$  の減少速度は、式 (3.1) と同様に表現できる。

$$-\frac{d(\Delta q)}{dt} = k_0 e^{-E/RT} \Delta q \quad (3.4)$$

式 (3.4) を  $t = 0$  で  $\Delta q = \Delta q_0$  の初期条件で積分すると次式が得られる。

$$\Delta q = \Delta q_0 \exp(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt) \quad (3.5)$$

したがって、総吸着量  $q$  は式 (3.2) と (3.5) より

$$q = \int \Delta q \\ = q_0 \int \exp(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt) f(E) \Delta E \quad (3.6)$$

と表わされる。反応の数が十分多いことを考慮して、 $\Sigma$  を積分で置き換えて整理すると次式が得られる。

$$q^* = \int_0^\infty \exp(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt) f(E) dE \quad (3.7)$$

ここで、 $q^* = q/q_0$  である。

式 (3.7) は、 $k_0$  と  $f(E)$  が何らかの方法で決定されると、温度と時間の関係さえ与えられれば、総吸着量の時間的変化を計算できることを示している。以下では  $k_0$  と  $f(E)$  の決定法について述べる。

### 3.1.2 $k_0$ と $E$ の関係

Vand<sup>13)</sup>, Pitt<sup>8)</sup>, Anthony<sup>1)</sup> は  $k_0$  を一定と見なして解析を行っているが、一般的には  $k_0$  は個々の反応によって、すなわち  $E$  によって変化する。多くの化学反応では  $k_0$  と  $E$  には関連性があり、 $E$  が大きくなると  $k_0$  も大きくなることが知られている。そこで、本研究では  $k_0$  と  $E$  の関係が次の式で近似的に表わされると仮定した。

$$k_0 = \alpha e^{\beta E} \quad (\alpha, \beta \text{ は正の定数}) \quad (3.8)$$

この関係は化学反応の分野で補償効果と呼ばれている関係式である。<sup>5)</sup>

熱分解反応では厳密には式 (3.8) は成立しないが、熱分解反応でも一般に活性化エネルギーが増加すると頻度因子も大きくなる。後に示すように、使用済活性炭に吸着していると予想される有機物の熱分解反応を行い、個々の有機物に対する  $k_0$  と  $E$  を測定したところ、近似的に式 (3.8) の関係が成立するのが明らかになった。

比較のために、 $k_0$  が  $E$  に依存せず一定であるとした解析法についても検討してみる。

### 3.1.3 $f(E)$ の決定法

ここでは、一定の昇温速度下で実測した TG 曲線を解析して  $f(E)$  を決定する。

いま、試料温度が  $T_0$  より一定の昇温速度  $a$  で上昇しているとする

$$T = T_0 + at \quad (3.9)$$

と書ける。この式を式(3.7)に代入すると次式が得られる。

$$q^* = \int_0^\infty \exp\left(-\frac{k_0}{a} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT\right) f(E) dE \quad (3.10)$$

通常の熱分析では、反応がほとんど進行しない低温より測定が行われるので、式(3.10)中の  $T_0$  を 0 とみなしても大きな誤差は生じない。そこで式(3.10)は次式のように書き改められる。

$$q^* = \int_0^\infty \Phi(E, T) f(E) dE \quad (3.11)$$

ここで、

$$\Phi(E, T) = \exp\left(-\frac{k_0}{a} \int_0^T e^{-E/RT} dT\right) \quad (3.12)$$

と置いている。 $\Phi(E, T)$  は  $E$  と  $T$  の関数であるが、その値は 0 と 1 の間にある。この関数の特殊性を利用して  $f(E)$  を決定できる。

温度  $T$  を一つ指定して、 $\Phi(E, T)$  の  $E$  に対する変化を検討する。ここで、 $x=E/RT$  なる変数を導入すると、 $\Phi(E, T)$  は次のように表現できる。

$$\Phi(E, T) = \exp\left\{-\frac{k_0 E}{aR} \left(\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx\right)\right\} \quad (3.13)$$

$$= \exp\left[-\frac{k_0 E}{aR} \left\{\frac{e^{-x}}{x} - Ei(x)\right\}\right] \quad (3.14)$$

$$= \exp\left[-\frac{k_0 E}{aR} p(x)\right] \quad (3.15)$$

ここで、 $Ei(x)$  は積分指数関数であり、また  $p(x)$  は熱分析の分野で  $p$  関数と呼ばれる関数で種々の近似式が提出されている。<sup>3)</sup>

いま、 $k_0 = 10^3 e^{0.18E}$ 、 $a = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $T = 573.15\text{K}$  として  $\Phi(E, T)$  を  $E$  に対して図示すると、図 3.2a に実線で示した曲線が得られる。この曲線は  $E$  に対してかなり急激に変化する曲線であるので、変曲点における接線によって精度良く近似できると考えられる。しかし、式(3.13)～(3.15)で表わされる  $\Phi(E, T)$  から変曲点を計算するのは容易でない。そこで  $p(x)$  に対して式(3.16)で示される近似式を用いると、式(3.15)は式(3.17)のように書き表わせる。

$$p(x) \simeq e^{-x}/x^2 \quad (3.16)$$

$$\Phi(E, T) \simeq \exp\left(-\frac{\alpha e^{\beta E} T}{a} \frac{e^{-x}}{x}\right) \quad (3.17)$$

式(3.17)を同様に図示すると、図3.2aに破線で示した曲線が得られる。破線は実線と比較してわずかに右方にずれているのみで、式(3.16)は $p(x)$ に対する有効な近似式であるのがわかる。

式(3.17)の変曲点 $E_{in}$ は次式の関係を満たす(Appendix 3.1 参照)。

$$\frac{\alpha E_{in}}{\alpha e^{\beta E_{in}} RT^2} \simeq e^{-E_{in}/RT} \quad (3.18)$$

この式から $E_{in}$ を計算するのはそう困難ではない。また、式(3.18)が $1/x$ のオーダーの近似の精度で得られる式であることが容易に示される。

図3.2aに示したように、式(3.17)の変曲点 $E = E_{in}$ における $\Phi$ の値は $T$ にかかわらず $e^{-1}$ となる。このことを利用して式(3.17)を $E = E_{in}$ における接線で近似して $f(E)$ を決定する。 $\Phi(E, T)$ の接線の傾きは式(3.17)を $E$ で微分することにより得られる。

$$\frac{d\Phi}{dE} = \Phi \frac{\alpha e^{\beta E} RT^2}{aE} e^{-E/RT} \left( \frac{1}{RT} + \frac{1}{E} - \beta \right) \quad (3.19)$$

変曲点 $E = E_{in}$ においては

$$\frac{d\Phi}{dE} = e^{-1} \left( \frac{1}{RT} + \frac{1}{E_{in}} - \beta \right) \quad (3.20)$$

となり、変曲点における接線、すなわち $\Phi(E, T)$ に対する近似式は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} \Phi(E, T) &\simeq AE + B \\ &= e^{-1} \left( \frac{1}{RT} + \frac{1}{E_{in}} - \beta \right) E + e^{-1} \left( \beta - \frac{1}{RT} \right) E_{in} \end{aligned} \quad (3.21)$$

この接線が $\Phi(E, T) = 0, 1$ と交わる点における $E$ の値をそれぞれ $E_0, E_1$ とすれば、

$$E_0 = \left( \frac{1}{RT} - \beta \right) E_{in} / \left( \frac{1}{RT} + \frac{1}{E_{in}} - \beta \right) \quad (3.22)$$

$$E_1 = \{ e + \left( \frac{1}{RT} - \beta \right) E_{in} \} / \left( \frac{1}{RT} + \frac{1}{E_{in}} - \beta \right) \quad (3.23)$$

が成立する。



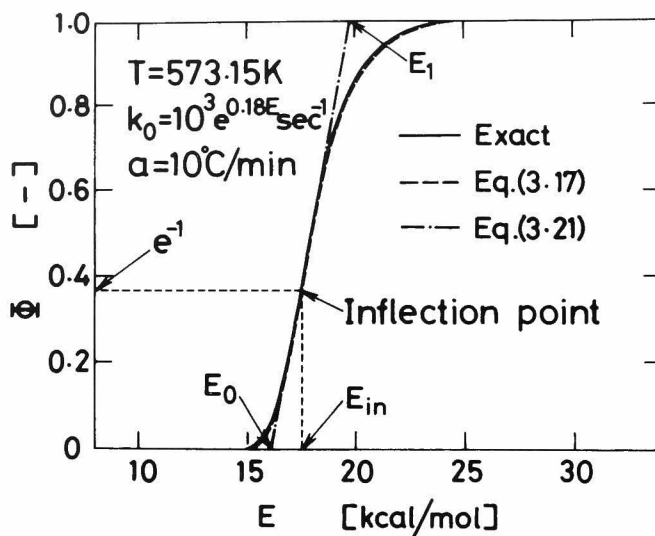


図 3.2a  $\Phi(E, T)$  対  $E$  の関係  
(  $k_0 = 10^3 e^{0.18E} \text{ sec}^{-1}$  の場合 )

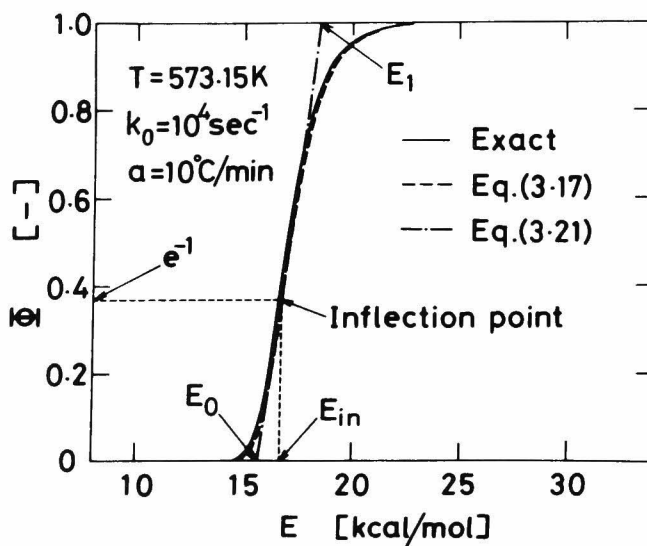


図 3.2b  $\Phi(E, T)$  対  $E$  の関係  
(  $k_0 = 10^4 \text{ sec}^{-1}$  の場合 )

さて、式(3.21)を式(3.11)に代入し、 $AE_0 + B = 0$ 、 $AE_1 + B = 1$ 、さらにA、BはEの関数でない点に注意して両辺をTで微分すると次の式が得られる。<sup>7)</sup>

$$\frac{dq^*}{dT} \approx \frac{dA}{dT} \int_{E_0}^{E_1} E f(E) dE + \frac{dB}{dT} \int_{E_0}^{E_1} f(E) dE \quad (3.24)$$

式(3.22)と(3.23)より $E_1$ と $E_0$ の差は次式で与えられる。

$$E_1 - E_0 = E_{in} \frac{e}{1 + E_{in}/RT - \beta E_{in}} \quad (3.25)$$

通常、 $E_{in}/RT$ の値は数十のオーダーであり、 $\beta E_{in}$ は高々10程度であるので、 $E_1 - E_0$ は高々数kcal/molであり、 $f(E)$ の拡がりに比較して小さいと考えられる。そこで、式(3.24)中の積分項を次の式で近似する。

$$\int_{E_0}^{E_1} E f(E) dE = \bar{E} (E_1 - E_0) f(\bar{E}) \quad (3.26)$$

$$\int_{E_0}^{E_1} f(E) dE = (E_1 - E_0) f(\bar{E}) \quad (3.27)$$

ただし、 $\bar{E} = (E_0 + E_1)/2$ である。式(3.26)、(3.27)を式(3.24)に代入して $f(\bar{E})$ について解くと次の式が得られる。

$$f(\bar{E}) = - \frac{1}{R} \frac{(1+w)^2 dq^*/dT}{u(u+W/u)(e/2+w)+u(2w-u)} \quad (3.28)$$

ここで、 $u = E_{in}/RT$ 、 $w = u - \beta E_{in}$ 、 $W = u(2+u)/(1+w)$ である。式(3.28)の導出法の詳細はAppendix 3.2に示した。

式(3.28)で $e/2 \cong 1$ と近似すると、式(3.28)の右辺は簡略化されて次式が得られる。

$$f(E_{in}) = - \frac{1}{R} \frac{dq^*/dT}{W} \quad (3.29)$$

この式の左辺が $f(\bar{E})$ ではなく $f(E_{in})$ となっているのは、式(3.22)、(3.23)より明らかなように、 $e/2 \cong 1$ とすれば $\bar{E} = E_{in}$ となるからである。式(3.29)は、 $\phi(E, T)$ を $E = E_{in}$ においてステップ関数で近似して得た分布関数と一致する。式(3.28)と式(3.29)によって計算した分布関数は大差ないので、近似的には式(3.29)を用いてよい。

$k_0$ を一定とする場合は、今までの議論で $\beta = 0$ 、 $\alpha = k_0$ と置くと、すべての

式がそのまま適用できる。いま、 $k_0 = 10^4 \text{ sec}^{-1}$ 、 $a = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、 $T = 573.15 \text{ K}$ として、式(3.12)に従って $\Phi(E, T)$ の $E$ に対する変化を図示すると図3.2bに実線で示した曲線が得られる。また、 $p(x)$ を式(3.16)で近似した式(3.17)に従って $\Phi(E, T)$ を図示すると、図3.2bの破線となる。 $k_0 = \alpha e^{\beta E}$ と置いた場合と同様、破線と実線は大差ない。また、 $\Phi(E, T)$ は $E$ に対して急激に変化する曲線であるので、 $k_0 = \alpha e^{\beta E}$ と置いた場合と同様の取り扱いが可能と考えられる。

$k_0$ 一定の場合には $w = u$ と置けるので、 $f(\bar{E})$ を決定する式(3.28)は次のように簡略化される。

$$f(\bar{E}) = - \frac{1}{R} \frac{(1+u)^2 dq^*/dT}{u(u+U/u)(e/2+u)-u^2} \quad (3.30)$$

ここで、 $U = u(2+u)/(1+u)$ である。

また、式(3.29)で $w=u$ と置けば、式(3.29)は

$$f(E_{in}) = - \frac{1}{R} \frac{dq^*/dT}{U} \quad (3.31)$$

のように簡略化される。この式は、Vand<sup>13)</sup>が $k_0$ を一定とし、 $\Phi(E, T)$ を $E=E_{in}$ においてステップ関数で近似して得た式と一致する。

ここで、分布曲線 $f(E)$ を決定する手順を整理する。

- (1) 一定の昇温速度下でTG曲線を測定し、 $q^*$ 対 $T$ の関係を図示する。
- (2) いくつかの温度 $T$ においてTG曲線を微分し、 $dq^*/dT$ の値を求める。
- (3) (2)で指定した $T$ に対応する各点で $E_{in}$ と $u$ を式(3.18)によって計算する。

さらに、式(3.22)、(3.23)により $E_0$ 、 $E_1$ 、 $\bar{E}$ を計算する。

- (4) 上で決定した $E_{in}$ 、 $u$ ならびに $dq^*/dT$ を式(3.28)あるいは(3.29)に代入すれば $f(\bar{E})$ あるいは $f(E_{in})$ を決定できる。 $k_0$ を一定として取り扱う場合は、式(3.30)あるいは(3.31)を用いればよい。このようにして決定した $f(\bar{E})$ 、 $f(E_{in})$ を近似的に $f(E)$ と見なして取り扱う。

$k_0 = 10^3 e^{0.18E} \text{ sec}^{-1}$ の場合について、あらかじめ $T$ と $E_{in}$ ならびに $u$ の関係を計算しておいた。その結果を図3.3に示した。

さらに図3.4には、次の式で定義される $\varphi$ の値が $T$ に対して図示されている。

$$\varphi = \left[ \frac{(1+w)^2}{u\{(u+W/u)(e/2+w)+2w-u\}} \right]^{-1} \quad (3.32)$$

図3.3と3.4を利用すると、 $f(E)$ を決定する手順のうちで最も面倒な(3)と(4)

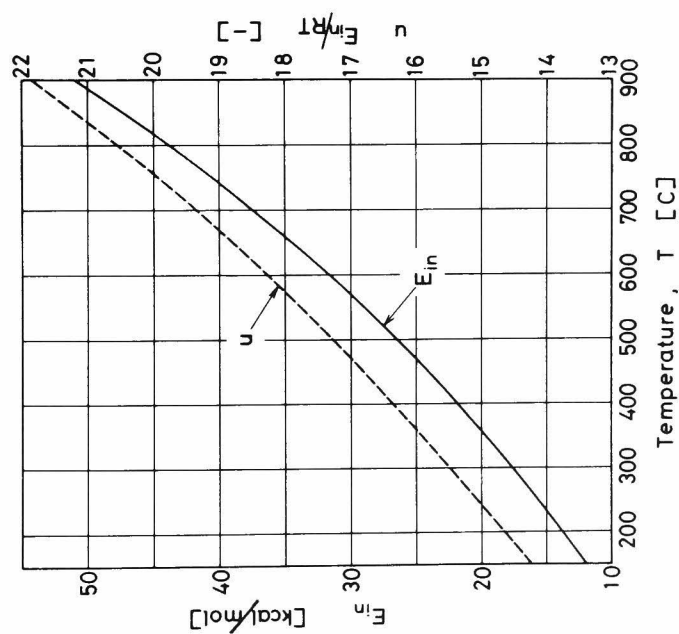


図 3.3  $E_{in}$ ,  $u$  と  $T$  の関係

(  $k_0 = 10^3 e^{0.18E} \text{ sec}^{-1}$ ,  $a = 10^\circ \text{C/min}$  )

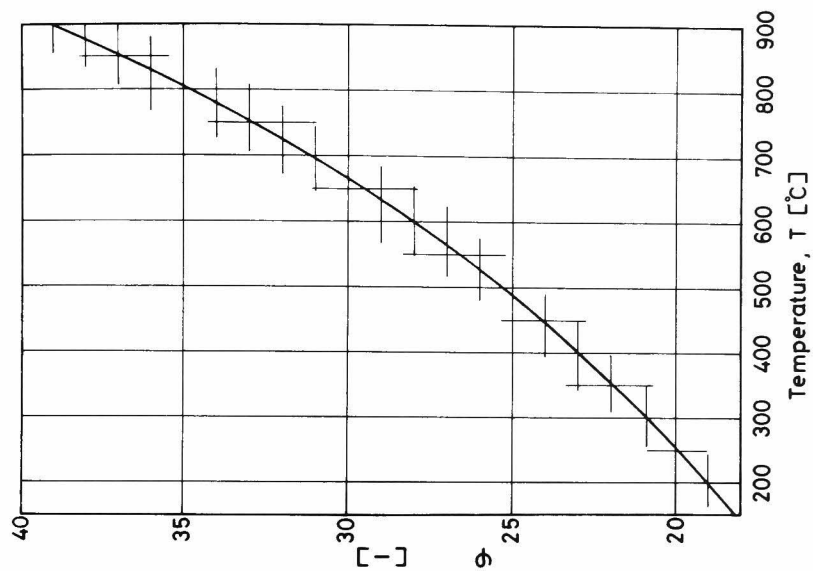


図 3.4  $\phi$  と  $T$  の関係

(  $k_0 = 10^3 e^{0.18E} \text{ sec}^{-1}$ ,  $a = 10^\circ \text{C/min}$  )

の手順が簡略化され、容易に  $f(E)$  を決定できる。

### 3.1.4 $\phi(E, T)$ の近似の精度

前節で  $\phi(E, T)$  を変曲点における接線で近似したが、この近似の精度について考察する。

いま、 $E = E_s$  なる活性化エネルギーをもつ反応のみが起きているとすると、 $f(E)$  は  $E = E_s$  でのインパルス関数で与えられる。ところで単一の一次反応の場合には、 $q^*$  と  $T$  の関係として式 (3.1), (3.15) より次の式が成立する。

$$-\frac{dq^*}{dT} = \frac{k_0}{a} e^{-E_s/RT} q^* \quad (3.33)$$

$$q^* = \exp\left\{-\frac{k_0 E_s}{aR} p(E_s/RT)\right\} \quad (3.34)$$

したがって、式 (3.33) と (3.34) より  $dq^*/dT$  を計算して式 (3.30) に代入すれば、 $E = E_s$  なる活性化エネルギーをもつ単一の反応に対する分布曲線が得られる。このようにして得られた分布曲線が、 $E = E_s$  におけるインパルス関数に近ければ  $\phi(E, T)$  に対する近似の精度が良いことになる。一例として、 $k_0 = 10^4 \text{ sec}^{-1}$ ， $a = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ， $E_s = 20.2 \text{ kcal/mol}$  として計算した  $f(E)$  を図 3.5 に示す。 $f(E)$  は  $E = E_s$  において最大値をとり、かなり鋭い曲線となるが、 $\pm 2 \text{ kcal/mol}$  程度の拡がりが生じる。いくつかの  $k_0$ ， $a$ ， $E_s$  の組み合わせに対しても同様の結果が得

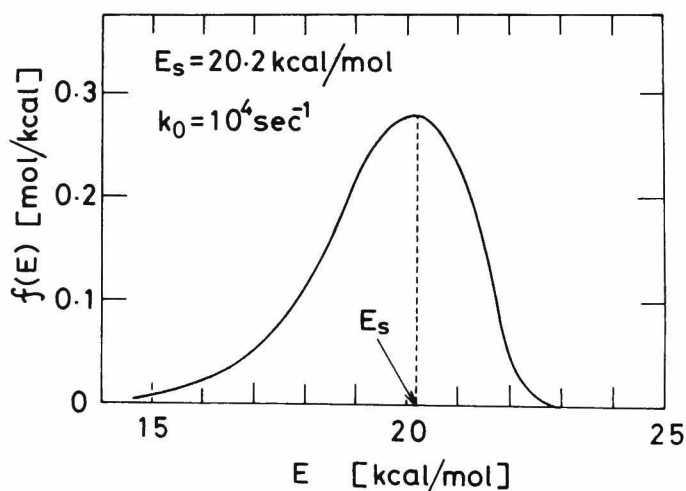


図 3.5 単一の反応に対する分布曲線  $f(E)$

られるので、 $\Phi(E, T)$  に対する式 (3.21) の近似は実際の分布曲線を数 kcal/mol 程度広げることがわかる。したがって、反応の数が多く  $E$  の変化範囲が大きい場合には、式 (3.21) の近似は十分許される。

上の結論を裏返すと、TG 曲線から得られた分布曲線の広がり为数 kcal/mol 程度であるなら、その熱分解反応は単一の一次反応とみなせる。

## 3.2 実 験

### 3.2.1 実験に使用した試料

実験には表 3.1 に示した都市下水、工場廃水の処理に用いられた 4 種類の活性炭と、既知量の DBS を吸着した CAL 活性炭の吸着量、粒径の異なるもの数種、さらに CAL 活性炭に既知量の p-ニトロフェノール、界面活性剤（エマルゲン 913、花王アトラス社製）を吸着させたものを用いた。表 3.1 中の試料 A については、窒素雰囲気、水蒸気雰囲気下における再生反応、ならびに活性炭そのものの水蒸気によるガス化反応について検討を加えた。他のサンプルについては、窒素雰囲気下における再生反応についてのみ検討を加えた。

### 3.2.2 実験装置

図 3.6 に実験装置の概略を示した。装置は石英製の二重管反応管①電気炉②から成る反応部、重量変化を測定する高精度の熱天秤（新光電子製）③、プログラム装置によって任意の昇温パターンを設定できる温度制御器（千野製作所製）④、重量および温度記録部⑤、水蒸気発生部⑬、不活性ガス窒素の流路などより成っている。

水蒸気の発生には、水蒸気分圧が高い場合（1.0, 0.5, 0.25 atm）には 1 章で示した水蒸気発生器を用いた。水蒸気分圧が低い場合（0.12, 0.06 atm）は、温度を一定に保った蒸留水中に窒素を通じ水蒸気を同伴させる方式をとった。

試料は白金金網製のバスケットの底面にはば一層となる程度の量（80mg 程度）をのせる。再生ガスの流量は、窒素雰囲気下の場合も水蒸気が存在する場合も 500ml/min (S.T.P.) とした。

### 3.2.3 実験方法

あらかじめ風乾しておいた試料を 80 mg 程度秤量し白金バスケットにのせ、窒

Table 3.1 Samples used for regeneration reaction

Sample	Carbon type	Liquid being purified
A	Coal	Municipal waste water
B	Coal	Municipal waste water
C	Coal	Waste water of a dye making factory
D	Coal	Waste water of a chemical factory

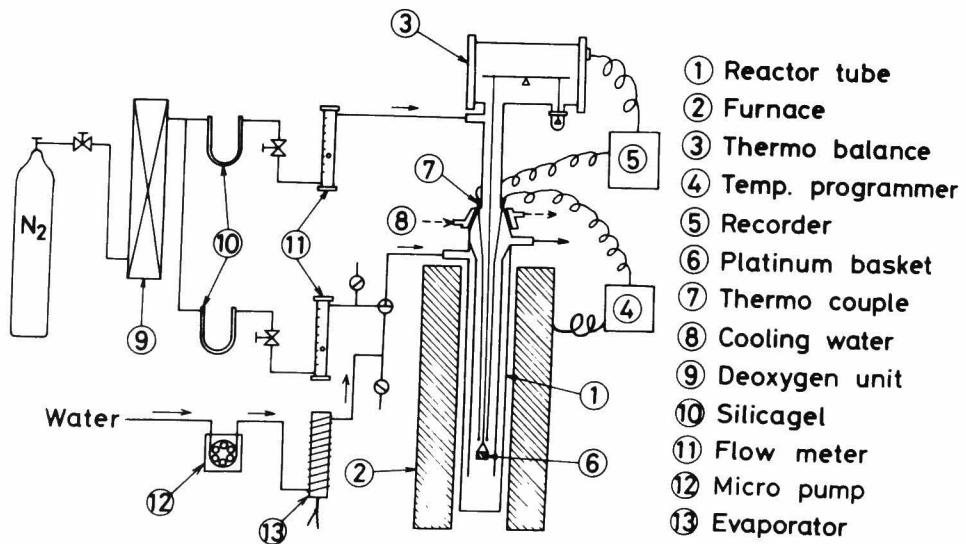


図 3.6 実験装置の概略図

素を通じながらまず 120℃まで昇温する。そして、重量変化が認められなくなった時の重量を水分を除いた試料重量とする。ついで、一定の速度、あるいはあらかじめ決定した昇温パターンに従って温度を上げながら、重量変化と温度変化を同時に記録する。この時、高温の反応ガスから熱天秤を保護するために、毎分 500 ml の窒素を反応管の上部からも流す。

水蒸気雰囲気下で実験を行う場合には、水蒸気を常温から送入すると水蒸気が石英製のつり線や白金バスケットに付着して重量を増加させ、正しい重量変化を記録できなくなる。そこで、250℃までは窒素のみを流し、250℃になったら窒素を徐々に水蒸気に切り換えて行き、300℃で所定の水蒸気雰囲気になるようにした。

### 3.3 窒素雰囲気下における再生反応

#### 3.3.1 実験条件の影響

3.1 節で提出したモデルにより活性化エネルギーの分布曲線を決定するには、粒子内の拡散の影響がない条件下で T G 曲線を測定しなければならない。また、初期吸着量が T G 曲線に影響を及ぼすと熱分解反応が一次反応で表現できないことになるので、初期吸着量の影響がないことを確認しなければならない。粒子外部境界膜抵抗の影響は、再生ガス流量が 400 ml/min 以上では無視できることをあらかじめ確認した。

粒子内拡散の影響を検討するには、粒径の異なる試料を用いて実験を行えばよい。しかし、表 3.1 に示した試料については粒径の異なるものを入手できなかったため、実験室で三種類の粒径の異なる活性炭に D B S を吸着させたものを試料として用いた。図 3.7 に昇温速度  $a = 5^\circ\text{C}/\text{min}$  で測定した T G 曲線を示した。300℃以上で若干差が認められるが、1 mm 程度の粒径までは粒子内拡散の影響がないと考えられる。表 3.1 に示した試料の粒径は 1 mm 以下であるため、本実験では粒子内拡散の影響は無視できる。

図 3.8 には、同じく D B S 吸着炭を利用して初期吸着量  $q_0$  の影響について検討した結果を示した。500℃以上では若干の相異が認められるが、 $q_0$  の影響は大きくないと考えられる。

#### 3.3.2 頻度因子 $k_0$ の決定

未使用活性炭に一種類の有機物を既知量吸着させた試料について T G 曲線を測



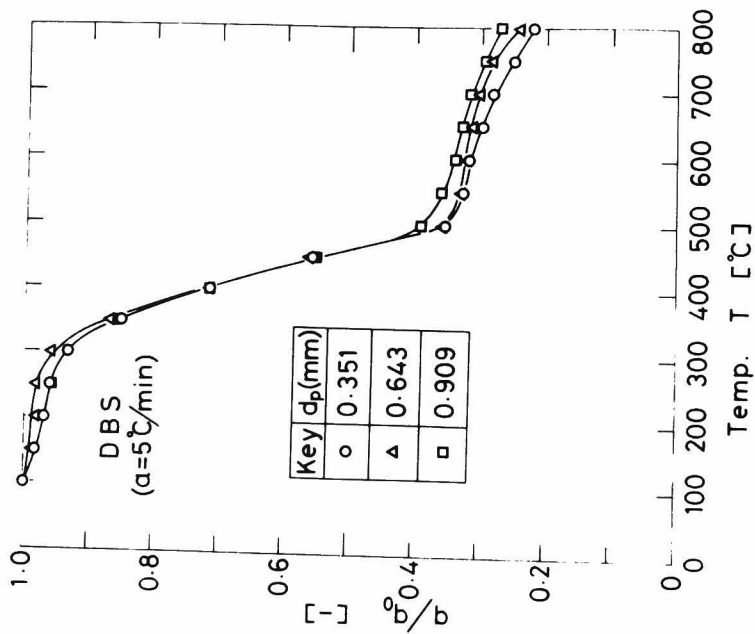


図 3.7 試料の粒径がTG曲線に及ぼす影響

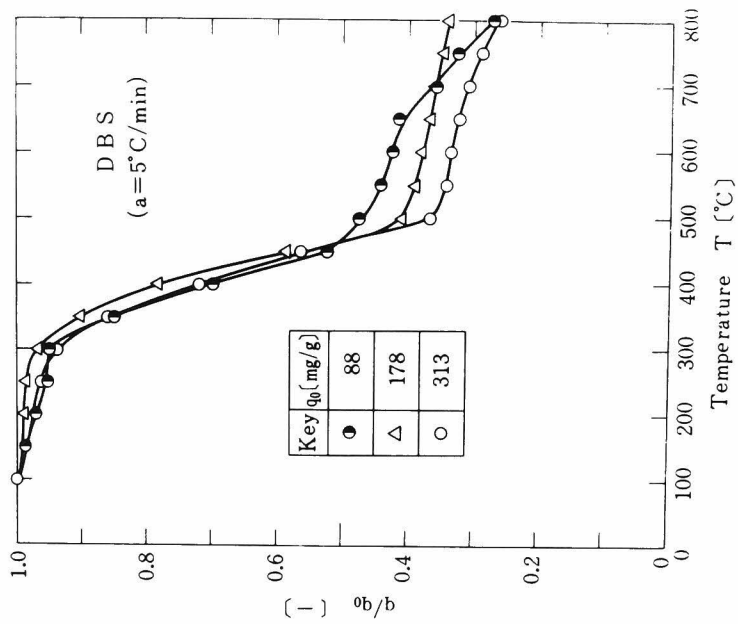


図 3.8 初期吸着量  $q_0$  がTG曲線に及ぼす影響

定し、その有機物の熱分解反応に対する活性化エネルギーと頻度因子を決定した。ここでは、活性炭はC A Lを、吸着質としてはp-ニトロフェノール、界面活性剤（エマルゲン913、花王アトラス社製）、グルコースを選んだ。ただし、グルコースについては活性炭に吸着させずそのまま熱分解した。

エマルゲン913について、昇温速度  $a = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  で測定したTG曲線を図3.9に示した。この熱分解反応が1次反応で表現できるなら、式(3.33)と(3.34)を利用して  $k_0$  と  $E_s$  を決定できる。式(3.33)と(3.34)より  $k_0$  を消去すると

$$q^* = \exp\left[\frac{dq^*/dT}{q^*/T}\{1 - x_s \exp(x_s) \text{Ei}(x_s)\}\right] \quad (3.35)$$

が得られる。ただし、 $x_s = E_s/RT$  である。鈴木ら<sup>10)</sup>により  $\phi \equiv 1 - x_s e^{x_s} \text{Ei}(x_s)$  対  $x_s$  の関係が計算され、図3.10のように与えられている。したがって、任意の温度  $T$  においてTG曲線を微分して得た  $dq^*/dT$  の値を式(3.35)に代入して  $\phi$  の値を計算し、図3.10の横軸より  $\phi$  に対応する  $x_s$  を読みとれば  $E_s$  の値を決定できる。 $k_0$  は、決定した  $E_s$  を式(3.33)、(3.34)のいずれかに代入すれば決定できる。この手順に従って、図3.9に示したエマルゲン913のTG曲線から  $k_0$  と  $E_s$  を決定したところ、表3.2に示す値が得られた。これらの値を用いて、式(3.34)に従ってTG曲線を再現した結果が図3.9の実線である。実測値と再現された値が良好な一致を示すことより、エマルゲン913の熱分解反応が1次反応であること、さらに決定された  $k_0$  と  $E_s$  が妥当な値であることは明らかである。

同様にしてp-ニトロフェノールとグルコースについて決定した  $k_0$  と  $E_s$  を表3.2に示した。表中には、鈴木ら<sup>10)</sup>によって得られたDBS（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）に対する  $k_0$  と  $E_s$  の値も示されている。表中の  $k_0$  の値を  $E_s$  に対して点綴すると図3.11が得られる。明らかに頻度因子は活性化エネルギーの増加につれて大きくなる。当然のことながら、厳密には式(3.8)の関係は成立しないが、図中の実線で近似することになると、 $k_0$  と  $E$  の関係は次の式で表わせる。

$$k_0 = 10^3 e^{0.18E} \quad (3.36)$$

以下では式(3.36)を用いて議論を進める。

### 3.3.3 活性化エネルギーの分布曲線の決定

表3.1に示した各試料について、窒素雰囲気下で昇温速度一定（ $a = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ ）の条件下でTG曲線を測定した。その結果の一例として試料Aに対するTG曲線

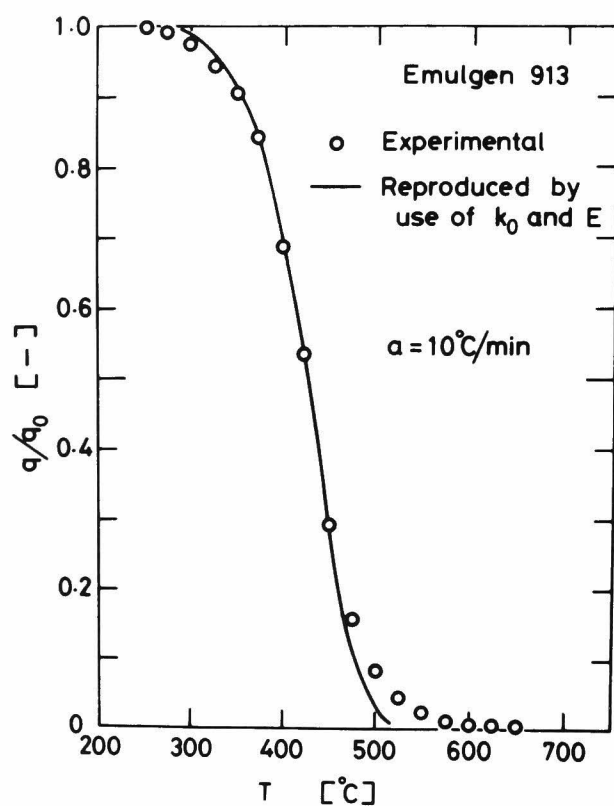


図 3.9 エマルゲン 913 に対する TG 曲線

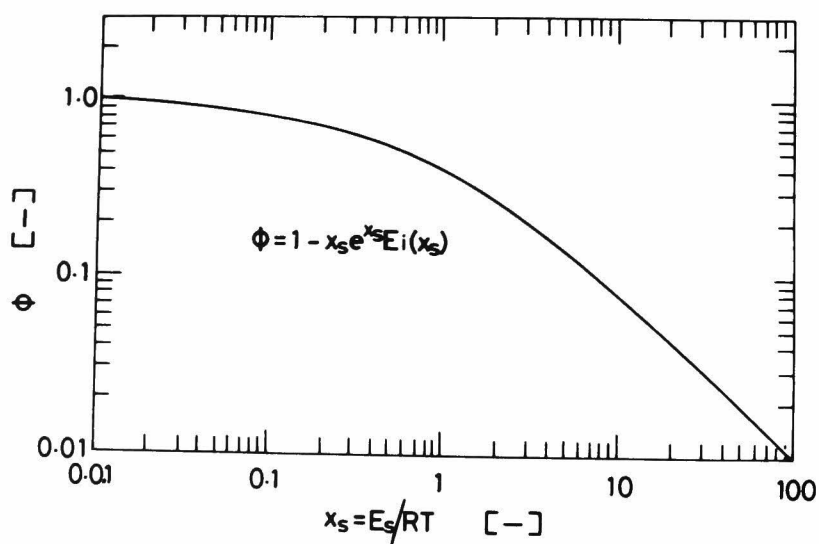


図 3.10  $\phi$  対  $x_s = E_s/RT$  の関係<sup>10)</sup>

Table 3.2 Activation energy and frequency factor for organic substances adsorbed on an activated carbon

Sample	Activation energy E [kcal/mol]	Frequency factor $k_0$ [sec <sup>-1</sup> ]
Emulgen 913	21.3	$1.27 \times 10^4$
p-nitrophenol	17.8	$8.57 \times 10^3$
Glucose <sup>a)</sup>	22.0	$1.20 \times 10^5$
DBS <sup>b)</sup>	27.5	$3.33 \times 10^5$

a) This sample was pyrolyzed without being adsorbed.

b) Value obtained by Suzuki et al.<sup>10</sup>

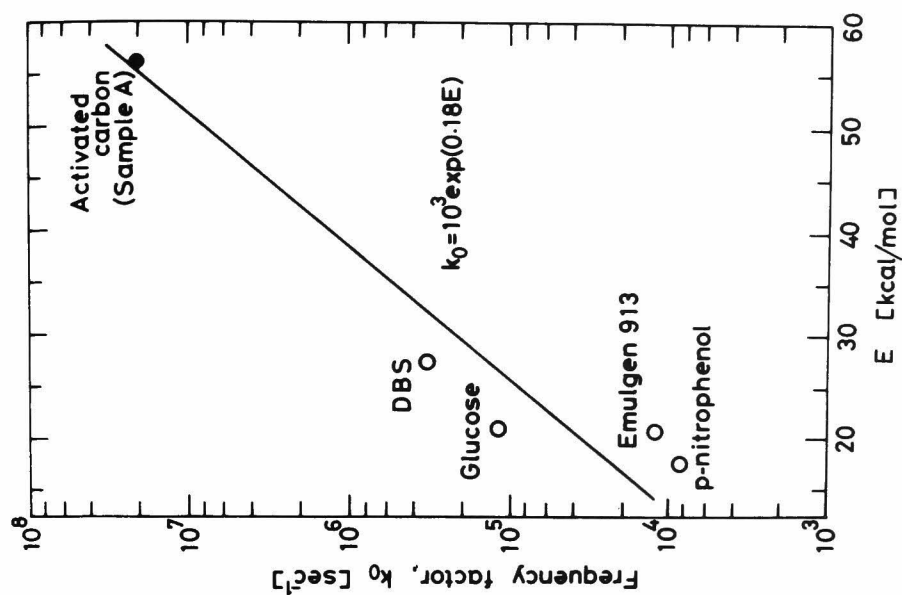


図 3.11  $k_0$  対 E の関係の決定

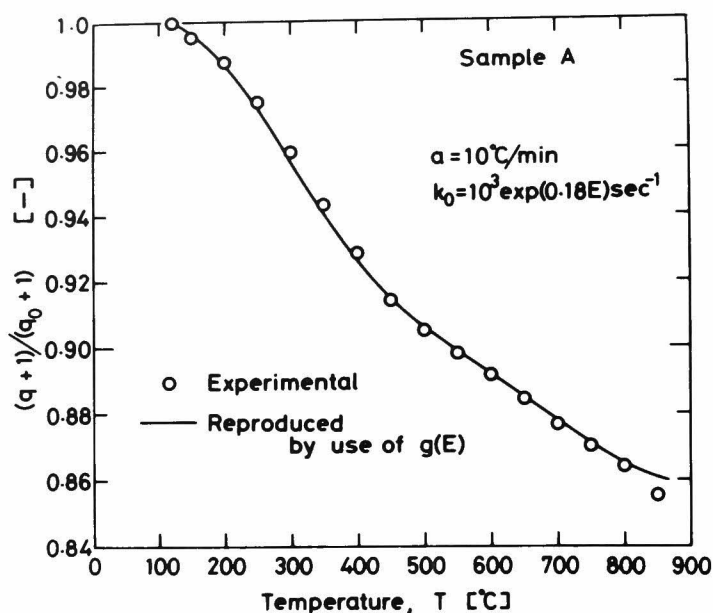


図 3.12 試料 A に対する TG 曲線（実測値と分布曲線を用いて再現した TG 曲線の比較）

を図 3.12 に示したが、初期吸着量  $q_0$  が不明のため、この TG 曲線は活性炭をも含んだ重量を基準にした曲線である。そのため、図のたて軸は  $q/q_0$  ではなく  $(q+1)/(q_0+1)$  である。したがって、この TG 曲線から得られる分布曲線は  $f(E)$  ではなく、次式で定義される分布曲線  $g(E)$  である。

$$g(E) = \frac{q_0}{q_0+1} f(E) \quad (3.37)$$

3.1 節で示した手順に従って試料 A に対する分布曲線を計算してみる。まず、図 3.12 に示した TG 曲線を表 3.3 の第 2 欄に示した温度において図上微分したところ、第 1 欄に示す結果が得られた。図 3.3 から各温度に対する  $E_{in}$  と  $u$  を読みとると第 3, 5 欄に示す値が得られた。式 (3.22) と (3.23) より  $\bar{E}$  を計算すると第 4 欄の値が得られる。次に、図 3.4 から各温度に対する  $\phi$  の値を読みとった結果を第 6 欄に示す。  $-[q_0/(1+q_0)](dq^*/dT)$  (第 1 欄の値) と  $\phi$  (第 6 欄の値) を式 (3.28) に代入すると、  $g(\bar{E})$  が第 7 欄に示すように得られた。この値を図示すると図 3.13 中の実線となる。比較のために式 (3.29) によって計算した  $g(E_{in})$  の値を表 3.3 の第 8 欄に示した。  $g(E_{in})$  を図示すると図 3.13 中の点線

Table 3-3 Calculation of distribution curve  $g(E)$  for Sample A

① $-\frac{\sigma_0}{1+q_0} \cdot \frac{dq^*}{dT}$ $\times 10^4$ [K <sup>-1</sup> ]	② T [°C]	③ E <sub>in</sub> [kcal/mol]	④ $\bar{E}$ [kcal/mol]	⑤ u [-]	⑥ $\gamma$ [-]	⑦ $g(\bar{E}) \times 10^3$ [mol/kcal]	⑧ $g(E_{in}) \times 10^3$ [mol/kcal]
1.32	150	11.98	12.31	14.25	18.15	3.66	3.76
2.19	200	13.78	14.16	14.66	19.01	5.80	5.95
3.01	250	15.66	16.08	15.06	19.91	7.61	7.80
3.31	300	17.64	18.12	15.49	20.87	7.98	8.19
3.01	350	19.70	20.23	15.91	21.88	6.92	7.11
2.86	400	21.87	22.46	16.35	22.95	6.27	6.43
2.42	450	24.15	24.79	16.81	24.09	5.06	5.19
1.38	500	26.54	27.25	17.28	25.31	2.74	2.82
1.36	550	29.06	29.83	17.77	26.62	2.57	2.64
1.36	600	31.70	32.54	18.27	28.01	2.44	2.51
1.36	650	34.49	35.40	18.80	29.51	2.32	2.38
1.40	700	37.42	38.41	19.35	31.13	2.26	2.32
1.43	750	40.52	41.59	19.93	32.89	2.19	2.25
1.47	800	43.80	44.95	20.54	34.78	2.13	2.18
1.67	850	47.26	48.50	21.18	36.84	2.28	2.34

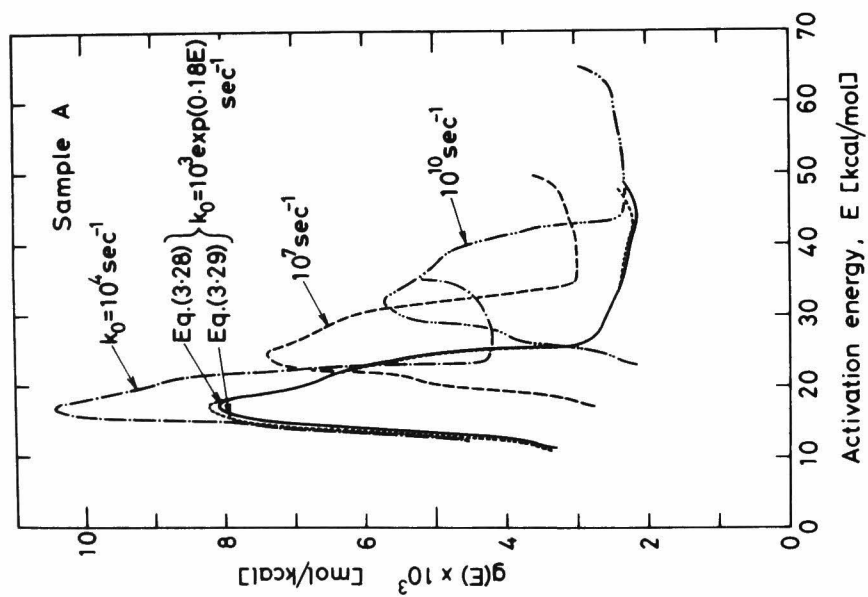


図 3.13 試料 A の熱分解に対する活性化エネルギーの分布曲線

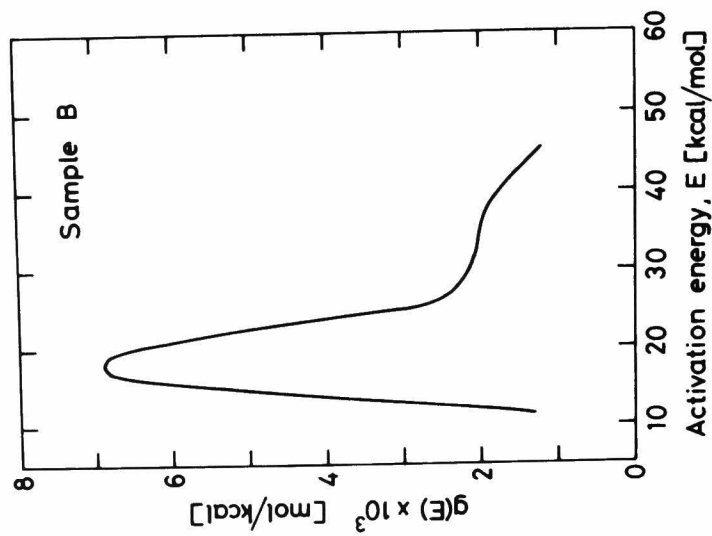


図 3.14 試料 B の熱分解に対する活性化エネルギーの分布曲線

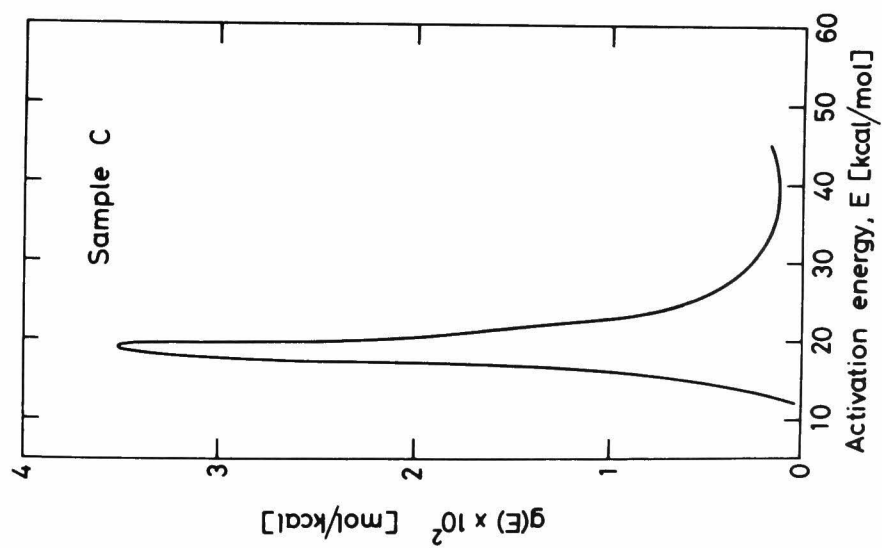


図 3.15 試料 C の熱分解に対する活性化エネルギーの分布曲線

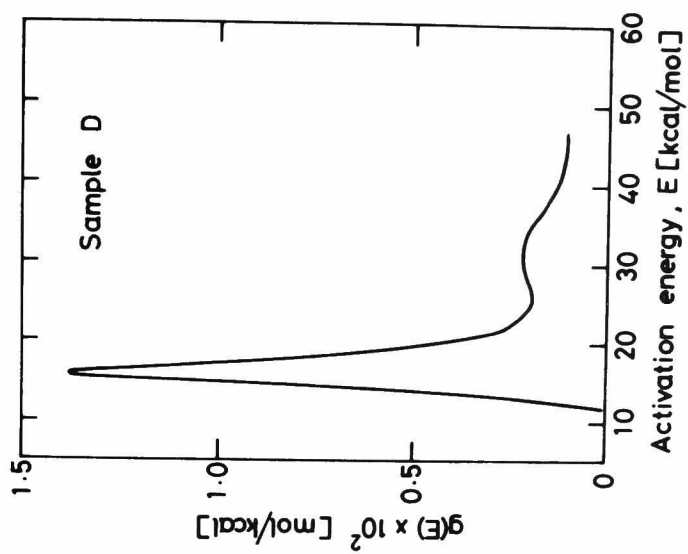


図 3.16 試料 D の熱分解に対する活性化エネルギーの分布曲線



となる。実線と点線はほぼ一致するので、先に述べたように簡便法として式(3.29)を用いて差し支えない。しかし、図3.3と3.4を用いれば、式(3.28)によっても分布曲線の計算は簡単である。

$g(E)$  の拡がりには  $E = 10 \text{ kcal/mol}$  から  $50 \text{ kcal/mol}$  程度までであるので、3.1.4で述べたことから判断して、試料Aの熱分解を単一の1次反応で近似するのは明らかに無理がある。また、分布曲線のピークが  $E = 20 \text{ kcal/mol}$  程度のところに存在し、 $k_0$  の決定に用いた有機物に対する活性化エネルギー(表3.2参照)とはほぼ同程度であることを考えると、試料Aには表3.2中の有機物と類似のものが吸着していると予想される。したがって、表3.2中の有機物は  $k_0$  と  $E$  の関係を決定するのに適当な試料であったと言える。

図3.13には、比較のために  $k_0$  を  $10^4, 10^7, 10^{10} \text{ sec}^{-1}$  で一定として計算した分布曲線も示した。図よりわかるように、 $k_0$  を一定とすると  $k_0$  の値によって分布曲線が大きく変化し、 $k_0$  が大きくなるにつれて分布曲線は形状がゆるやかになりながら  $E$  の大なる方向へ移動する。したがって、 $k_0$  を一定として解析を行うのは無理があると考えられる。以上の結果より、以後は  $k_0$  を一定とした解析は行わない。

図3.14～3.16には、試料B、CおよびDについて、式(3.28)に従って計算した分布曲線を示した。

### 3.3.4 実測値と計算値の比較

先に述べたように、実廃水の処理に使用された活性炭については初期吸着量  $q_0$  が未知であるため、TG曲線から得られる分布曲線は  $f(E)$  ではなく  $g(E)$  であった。したがって、試料の重量変化を計算するには式(3.7)を若干修正する必要がある。

式(3.37)を式(3.7)に代入して変形すると  $(q+1)/(q_0+1)$  を表わす次式が得られる。

$$\frac{q+1}{q_0+1} = \int_0^\infty \exp(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt) g(E) dE + \frac{1}{q_0+1} \quad (3.38)$$

ところが、分布曲線  $g(E)$  は実測したTG曲線の最高温度  $T_{\max}$  を式(3.18)に代入して得られる  $E_{\text{in}} = E_{\max}$  の近傍までしか得られない。そこで式(3.38)の積分項を  $E_{\max}$  で二つに分けてみる。その場合、 $E > E_{\max}$  では  $\exp(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt)$  は

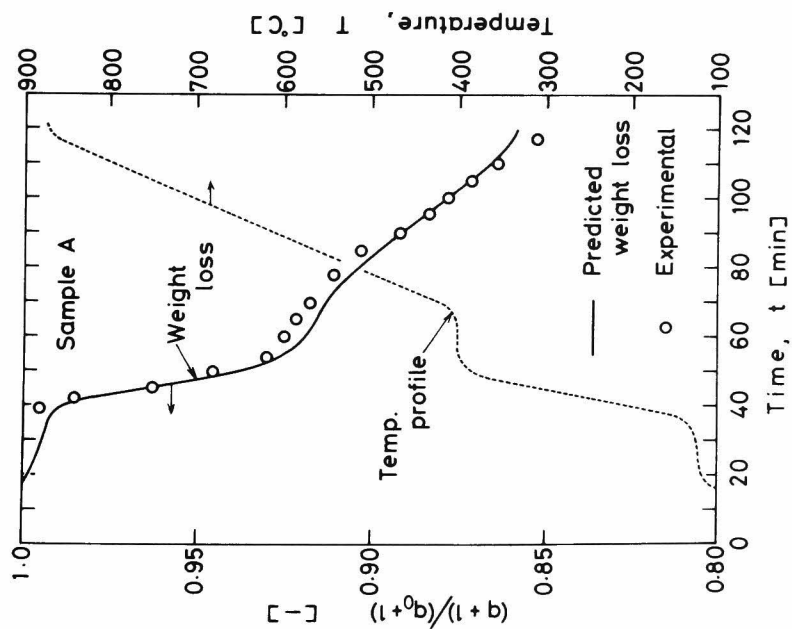


図 3.17 実測したTG曲線と  $g(E)$  を用いて  
推定したTG曲線の比較 (試料 A)

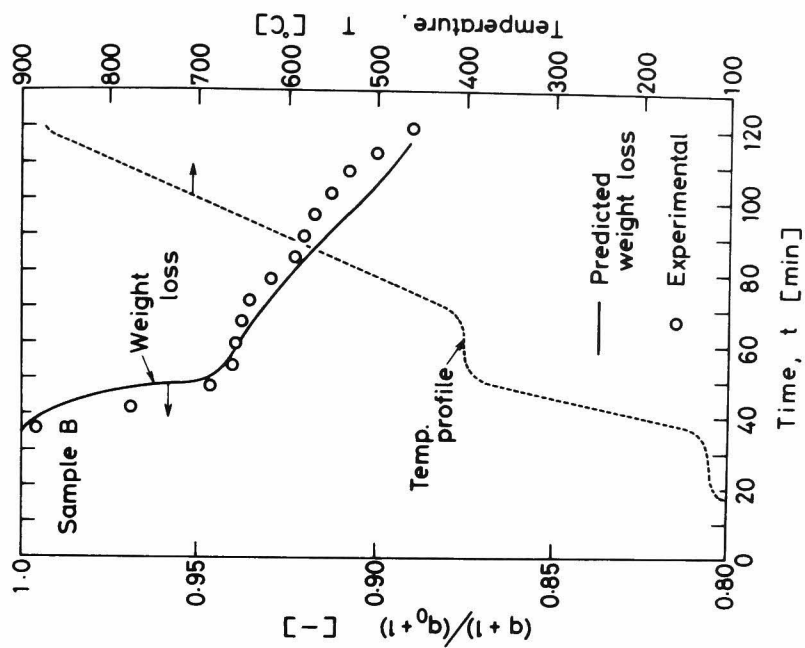


図 3.18 実測したTG曲線と  $g(E)$  を用いて  
推定したTG曲線の比較 (試料 B)

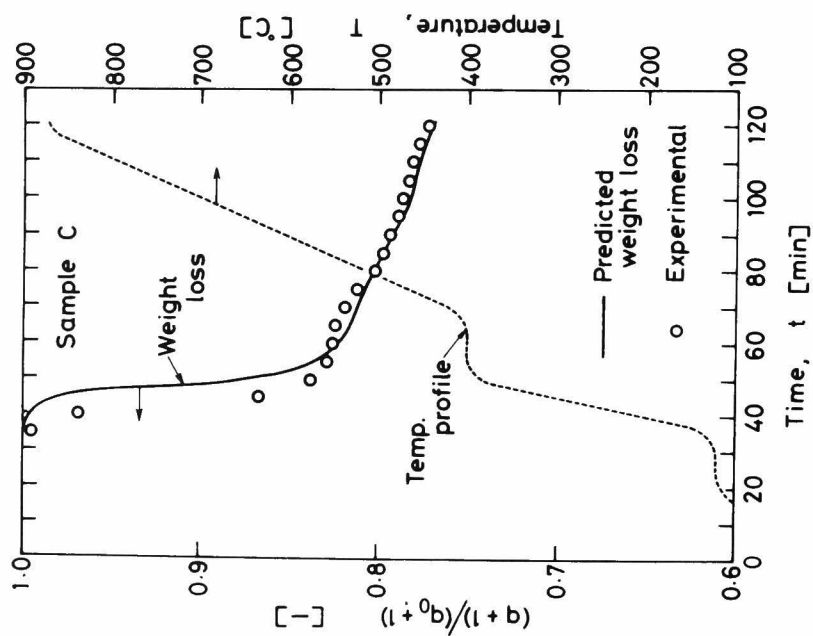


図 3.19 実測した TG 曲線と  $g(E)$  を用いて  
推定した TG 曲線の比較 (試料 C)

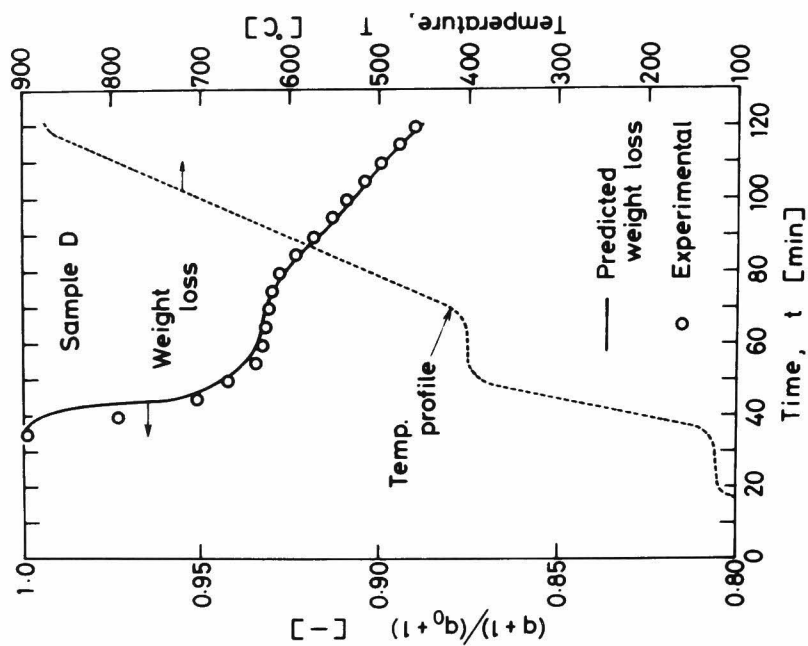


図 3.20 実測した TG 曲線と  $g(E)$  を用いて  
推定した TG 曲線の比較 (試料 D)

近似的に 1 とみなせるので、次の近似式が得られる。

$$\frac{q+1}{q_0+1} \cong \int_0^{E_{\max}} \exp(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt) g(E) dE + \int_{E_{\max}}^{\infty} g(E) dE + \frac{1}{q_0+1} \quad (3.39)$$

上式において

$$C = \int_{E_{\max}}^{\infty} g(E) dE + \frac{1}{q_0+1} \quad (3.40)$$

と置くと、C の値は各試料については一定値であるので、一定の昇温速度下で実測した TG 曲線上の 1 点を用いれば C の値が決まり、式 (3.39) によって  $(q+1)/(q_0+1)$  対  $t$  の関係が計算できる。

式 (3.39) を用いて、まず分布曲線  $g(E)$  が精度良く決定できるかどうかを検討する。試料 A に対する  $g(E)$  (図 3.13 に実線で示された曲線) と、 $T$  と  $t$  の関係 (昇温速度  $a = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  で一定) を式 (3.39) に代入し、 $g(E)$  の決定に用いた TG 曲線を再現してみた。その結果を図 3.12 中に実線で表わした。実測値と再現された TG 曲線は良く一致しており、上記の方法によって分布曲線  $g(E)$  が精度良く決定できることを示している。

次に、図 3.17 に示すように階段状に温度を上昇させて TG 曲線を測定し、この TG 曲線を昇温速度一定の TG 曲線から得られた分布曲線  $g(E)$  を用いて予測できるかどうかを検討した。 $g(E)$  を式 (3.39) に代入し、温度  $T$  と時間  $t$  の関係を逐次代入すると、数值的に式 (3.39) の積分項の計算ができる。試料 A について、このようにして計算した TG 曲線を図 3.17 中の実線で示す。実測値と計算値は良好な一致を示す。同様に他の試料について、計算した TG 曲線と実測した TG 曲線の比較を図 3.18～20 に示した。いずれの試料についても推定値と実測値はまずまずの一致を示している。したがって熱分解反応のみが起きている場合には、本解析法によって複雑な昇温条件下における試料の重量変化を精度良く予測できる。

### 3.4 水蒸気雰囲気下における再生反応

#### 3.4.1 水蒸気分圧の影響

実際の再生ガス中には通常水蒸気が含まれているため、水蒸気雰囲気下で行わ

れる再生反応の解析が非常に重要になる。そこでまず試料 A について、水蒸気分圧を 1.0, 0.5, 0.25, 0.12, 0.06 atm と 5 段階に変化させて T G 曲線を実測した。その結果を図 3.21 に示す。図には窒素雰囲気下で測定した T G 曲線も示されている。450℃までは水蒸気が存在してもしなくても T G 曲線に差はないが、700℃を越すと水蒸気が少しでも存在すれば急激に重量が減少する。このことは、450℃程度までは、雰囲気ガスには直接影響されない熱分解反応のみが起きていることを示している。また、水蒸気が少しでも存在すれば、700℃以上では炭化物のガス化反応が支配的になることを示している。したがって、450℃までは先に述べた解析法が適用できるが、450℃以上ではガス化反応の影響を考慮しなければならない。

水蒸気分圧が 0.12 以上では T G 曲線に大差がなかったの、以下では水蒸気分圧が 1.0 atm の場合について考える。ところで、ガス化反応が起けると活性炭そのものの重量も減少するので、図 3.21 のたて軸は、ある温度における試料の総重

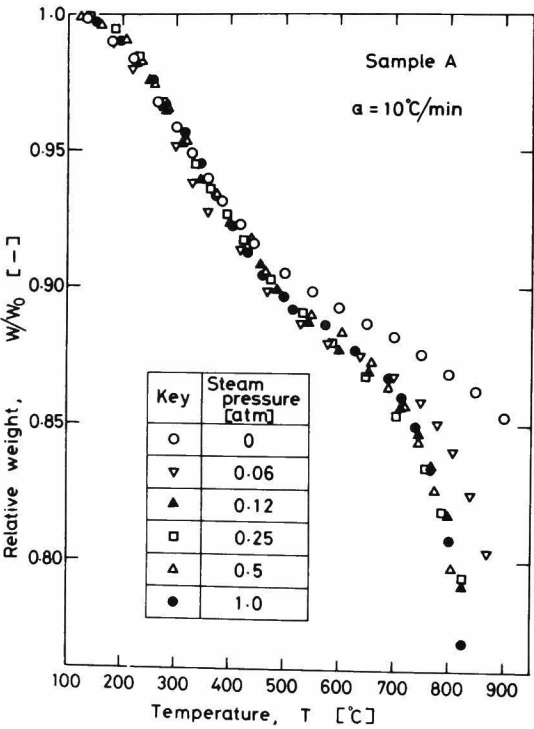


図 3.21 再生ガス中の水蒸気分圧が T G 曲線に及ぼす影響

量 $W$ を再生反応開始時の試料総重量 $W_0$ で割った値を示している。

### 3.4.2 活性炭と水蒸気の反応

炭素と水蒸気の反応については従来より多くの研究が行われており、多くの場合近似的に次の反応速度式が成立することが知られている。

$$-\frac{dW_c}{dt} = k_{c0} e^{-E_c/RT_{W_c}} \quad (3.41)$$

ここで、 $W_c$ は炭素の重量、 $E_c$ 、 $k_{c0}$ は炭素と水蒸気の反応に対する活性化エネルギーと頻度因子をそれぞれ表わす。

ガス化反応を起こすのは活性炭と炭化して活性炭上に蓄積した吸着物質であると考えられるが、両者を区別するのは困難であるから、ここでは両者を区別しないで $E_c$ と $k_{c0}$ を決定した。

まず、試料Aを窒素雰囲気中で980℃まで加熱し、980℃で約1時間放置して熱分解を完全に終了させた。このような処理によって活性炭と炭化した吸着質のみから成る試料が得られる。この試料を785℃、815℃、835℃の各温度において水蒸気と反応させ、灰分を除いた重量を基準にして計算した未反応率 $W_c/W_{c0}$ を時間 $t$ に対して点綴すると図3.22が得られた。すべての温度において $\ln(W_c/W_{c0})$ と $t$ は良好な直線関係を示し、式(3.41)が成立することを示している。図3.22の直線の傾きから計算した反応速度定数をArrhenius plotすると、図3.23に示すように良好な直線関係が得られる。この直線から $E_c$ 、 $k_{c0}$ を計算すると、 $E_c = 55.7 \text{ kcal/mol}$ 、 $k_{c0} = 2.03 \times 10^7 \text{ sec}^{-1}$ が得られた。炭素と水蒸気の反応に対して報告されている活性化エネルギーの値は55～70kcal/mol程度であるので<sup>14)</sup>、ここで得られた $E_c$ の値は妥当なものと考えられる。

ところで、式(3.41)は式(3.1)と類似の式であり、便宜上活性炭と炭化した吸着物質をも吸着物質の一つと見なせば、ガス化反応を一つの熱分解反応として考えられることを示唆している。したがって、再生ガス中に水蒸気が存在する場合にも、先に示した解析法が適用できると予想される。この場合、 $k_0$ と $E$ の関係としては式(3.36)の關係を用いることができる。というのは、図3.11から $k_0$ と $E$ の關係を決定する際に、ガス化反応に対する $k_{c0}$ (図3.11中の黒丸)をも含めて式(3.36)を得ているからである。

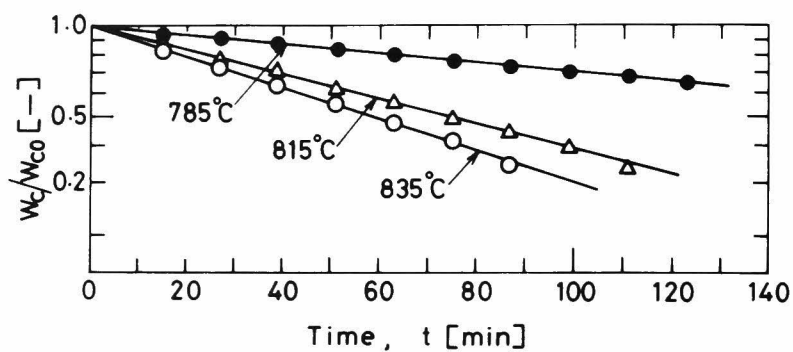


図 3.22 活性炭ならびに炭化した吸着質と水蒸気の反応  
(試料 A)

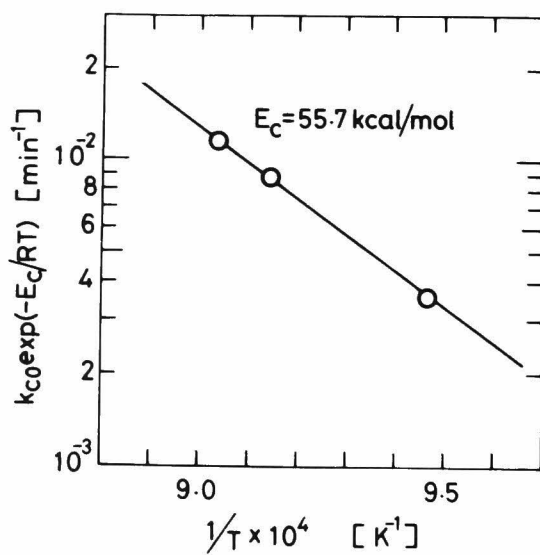


図 3.23 活性炭ならびに炭化した吸着質と  
水蒸気の反応の速度定数のArrhenius  
plot (試料 A)

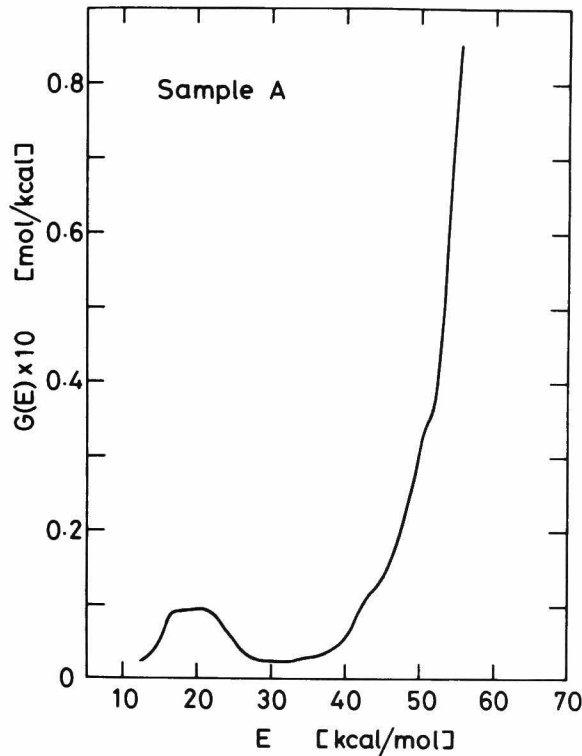


図 3.24 水蒸気雰囲気下で行われた再生反応に対する活性化エネルギーの分布曲線 (試料 A)

#### 3.4.3 分布曲線の決定

窒素雰囲気下の再生反応に対する分布曲線を決定したのと同様の手順に従い、図 3.21 の水蒸気分圧が 1.0 atm の T G 曲線を利用して水蒸気雰囲気下で行われる再生反応に対する分布曲線を決定した。その結果が図 3.24 中に実線で示されているが、この分布曲線には活性炭そのものの寄与も含まれているので、 $g(E)$  ではなく  $G(E)$  で分布曲線を表わしている。図 3.21 に示した T G 曲線が 450℃までは再生ガス雰囲気に依存しなかったことより、活性化エネルギーが 30 kcal/mol 程度より小さい部分では  $G(E)$  は  $g(E)$  (図 3.13 に実線で示された分布曲線) とほぼ一致した。

#### 3.4.4 実測値と計算値の比較

水蒸気分圧を 1.0 atm とし、図 3.17～3.20 に示したと同じ昇温パターン下で実



測した T G 曲線を図 3.25 に示した。

次に，前節で決定した  $G(E)$  を式 (3.39) の  $g(E)$  の代りに代入し，数値積分を実行してこの昇温パターンに対する T G 曲線を推定した。その結果が図 3.25 に示されている。推定値と実測値は良好な一致を示している。

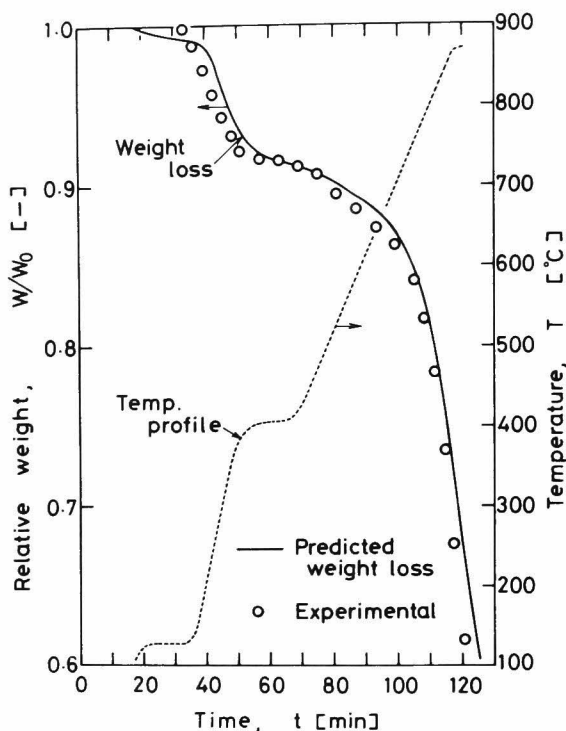


図 3.25 水蒸気雰囲気下で行われた再生反応に伴う重量変化に対する実測値と推定値の比較

以上のことより，活性炭および炭化した吸着物質のガス化反応を熱分解反応の一つと見なして解析すれば，窒素雰囲気下の再生反応に対して提出された解析法が水蒸気雰囲気下で行われる再生反応に対しても適用できることが明らかになった。

## 結 言

- (1) 種々の有機物質を吸着した活性炭の窒素雰囲気下における加熱再生反応は，異なる活性化エネルギーと頻度因子をもった多くの独立な一次反応の集まりと考えることができ，活性化エネルギーの相違は分布曲線  $f(E)$  (あるいは  $g(E)$ )

で表現される。また頻度因子は、固体触媒反応で知られている補償効果と呼ばれる関係式と同様に活性化エネルギーの関数として近似的に表現できた。分布曲線  $f(E)$  は、一定の昇温度下で測定した T G 曲線を解析すると決定できる。 $f(E)$  を決定しておけば、任意の昇温条件下で行われる再生反応に伴う試料の重量変化を精度良く推定できる。

- (2) 再生ガス中に水蒸気が含まれると、450℃以上の温度では吸着質の熱分解の他に活性炭ならびに炭化した吸着質のガス化反応が起こる。しかし、ガス化反応を熱分解反応の一つとみなせば、再生ガス中に水蒸気が含まれる場合にも窒素雰囲気下における再生反応とまったく同様の解析が可能である。
- (3) 本解析法に従うと、活性化エネルギーの分布曲線ならびに加熱再生反応装置の混合特性と伝熱特性がわかれば、ロータリーキルンや多段炉などの実際の再生反応装置内で進行する再生反応の過程をある程度予測できる。

### 〔 Appendix 3.1 〕 $\Phi$ 関数の変曲点の決定法

式 (3.15) より関数  $\Phi(E, T)$  は次のように与えられている。

$$\Phi(E, T) = \exp\left\{-\frac{\alpha E e^{\beta E}}{aR} p(x)\right\} \quad (3A.1)$$

ただし、先に述べたように  $x = E/RT$  であり、 $p(x)$  は熱分析の分野で  $p$  関数と呼ばれる関数である。式 (3A.1) を  $T$  一定として  $E$  で 2 回微分した式より変曲点における活性化エネルギー  $E_{in}$  が決定できる。

$$\frac{dp(x)}{dE} = -\frac{e^{-x}}{x^2} \frac{1}{RT} \quad (3A.2)$$

であることを利用して、式 (3A.1) を  $E$  で微分すると

$$\frac{d\Phi}{dE} = -\frac{\alpha e^{\beta E}}{aR} \Phi \left\{ (1+\beta E)p(x) - \frac{e^{-x}}{x} \right\} \quad (3A.3)$$

が得られる。積分指数関数  $Ei(x) \equiv \frac{e^{-x}}{x} - p(x)$  を用いると式 (3A.3) は

$$\frac{d\Phi}{dE} = \frac{\alpha e^{\beta E}}{aR} \Phi \{ Ei(x) - \beta E p(x) \} \quad (3A.4)$$

とも書ける。式 (3A.4) をさらに  $E$  で微分すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2\Phi}{dE^2} = & \frac{\alpha E e^{\beta E}}{aR} \Phi \left( \left[ \beta + \frac{\alpha e^{\beta E}}{aR} \{ Ei(x) - \beta E p(x) \} \right] \{ Ei(x) - \beta E p(x) \} \right. \\ & \left. - e^{-x} \left( \frac{1}{E} - \frac{\beta}{x} \right) - \beta p(x) \right) \end{aligned} \quad (3A.5)$$

$E_{in}$  は  $d^2\Phi/dE^2 = 0$  と置いた式を  $E$  について解けば得られるが、式 (3A.5) から  $E_{in}$  を決定するのは非常に複雑である。そこで、 $p(x)$ ,  $Ei(x)$  を次の式で近似する。

$$p(x) \simeq e^{-x}/x^2 \quad (3A.6)$$

$$Ei(x) \simeq \frac{e^{-x}}{x} (1 - \frac{1}{x}) \simeq \frac{e^{-x}}{x} \quad (3A.7)$$

式 (3A.6), (3A.7) を式 (3A.5) に代入して整理すると

$$\frac{d^2\Phi}{dE^2} \simeq \frac{\alpha e^{\beta E}}{aRT^2} \frac{e^{-x}}{x} (1 - \beta RT)^2 \Phi \left( \frac{\alpha e^{\beta E} RT^2}{aE} e^{-x} - 1 \right) \quad (3A.8)$$

が得られる。 $E = E_{in}$  で  $d^2\Phi/dE^2 = 0$  と置くと式 (3.18) が得られる。

$$\frac{aE_{in}}{\alpha e^{\beta E_{in}} RT^2} \simeq e^{-E_{in}/RT} \quad (3.18)$$

式 (3.18) は式 (3A.7) の近似を用いて得られた式であるので、近似の精度は  $1/x$  のオーダーであるのがわかる。

変曲点  $E = E_{in}$  における  $\Phi$  の値は、式 (3A.6) を式 (3A.1) に代入すると得られる。

$$\Phi|_{E=E_{in}} = \exp\left\{-\frac{\alpha e^{\beta E_{in}} RT^2}{aE_{in}} e^{-E_{in}/RT}\right\} \quad (3A.9)$$

式 (3.18) の関係を代入すると次式が得られる。

$$\Phi|_{E=E_{in}} = e^{-1} \quad (3A.10)$$

〔 **Appendix 3.2** 〕 分布曲線  $f(E)$  を与える式 (3.28) の導出法

$\Phi$  関数に対する近似式 (3.21) を式 (3.11) に代入すると次の式が得られる。

$$q^* \simeq \int_{E_0}^{E_1} (AE+B) f(E) dE + \int_{E_1}^{\infty} f(E) dE \quad (3A.11)$$

上式の両辺を  $T$  で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{dq^*}{dT} &\simeq \int_{E_0}^{E_1} \left( \frac{\partial A}{\partial T} E + \frac{\partial B}{\partial T} \right) f(E) dE \\ &\quad + (AE_1+B) f(E_1) \frac{dE_1}{dT} - (AE_0+B) f(E_0) \frac{dE_0}{dT} \\ &\quad - f(E_1) \frac{dE_1}{dT} \end{aligned} \quad (3A.12)$$

となる。A, BがEの関数でない点, さらに  $AE_0 + B = 0$ ,  $AE_1 + B = 1$  である点に注意すると, 式(3A.12)は簡略化されて式(3.24)となる。

$$\frac{dq^*}{dT} \approx \frac{dA}{dT} \int_{E_0}^{E_1} E f(E) dE + \frac{dB}{dT} \int_{E_0}^{E_1} f(E) dE \quad (3.24)$$

式(3.21)より  $dA/dT$  と  $dB/dT$  を計算すると

$$\frac{dA}{dT} = -e^{-1} \left( \frac{1}{RT^2} - \frac{1}{E_{in}^2} \frac{dE_{in}}{dT} \right) \quad (3A.13)$$

$$\frac{dB}{dT} = e^{-1} \left\{ \frac{1}{RT^2} E_{in} + \left( \beta - \frac{1}{RT} \right) \frac{dE_{in}}{dT} \right\} \quad (3A.14)$$

式(3A.13), (3A.14)中の  $dE_{in}/dT$  は式(3.18)より次のように得られる。

$$\frac{dE_{in}}{dT} = \frac{E_{in}}{T} \frac{2 + E_{in}/RT}{1 + E_{in}/RT - \beta E_{in}} \quad (3A.15)$$

$u = E_{in}/RT$ ,  $w = u - \beta E_{in}$  と置いて上式を書き改めると

$$\frac{dE_{in}}{dT} = R \frac{u(2+u)}{1+w} \quad (3A.16)$$

のように書ける。式(3A.13), (3A.14), (3A.16)を式(3.24)に代入し, 式(3.25)～(3.27)の關係を用いて  $f(\bar{E})$  について解くと式(3.28)が得られる。

$$f(\bar{E}) = - \frac{1}{R} \frac{(1+w)^2 dq^*/dT}{u(u+w/u)(e/2+w) + u(2w-u)} \quad (3.28)$$

## NOMENCLATURE

$a$	= heating rate	[°C/min], [K/sec]
$d_p$	= particle diameter	[mm]
$E$	= activation energy	[kcal/mol]
$E_c$	= activation energy for steam-carbon reaction	[kcal/mol]
$E_{in}$	= E value at inflection point of $\Phi$ function	[kcal/mol]
$E_j$	= E value for j species of adsorbate	[kcal/mol]
$E_{max}$	= $E_{in}$ value obtained by inserting $T_{max}$ into Eq.(3.18)	[kcal/mol]
$E_s$	= E value for single reaction	[kcal/mol]
$E_0$	= activation energy defined by Eq.(3.22)	[kcal/mol]
$E_1$	= activation energy defined by Eq.(3.23)	[kcal/mol]
$\bar{E}$	= $(E_0 + E_1)/2$	[kcal/mol]
$f(E)$	= distribution curve of activation energy	[mol/kcal]
$G(E)$	= distribution curve of E for regeneration reaction under steam atmosphere	[mol/kcal]
$g(E)$	= distribution curve of E defined by Eq.(3.38)	[mol/kcal]
$k_{c0}$	= frequency factor for steam-carbon reaction	[sec <sup>-1</sup> ]
$k_0$	= frequency factor	[sec <sup>-1</sup> ]
$k_{0j}$	= $k_0$ value for j species of adsorbate	[sec <sup>-1</sup> ]
$q$	= amount adsorbed	[g/g-carbon]
$q_j$	= amount adsorbed of j species	[g/g-carbon]
$q_0$	= initial amount adsorbed	[g/g-carbon]
$q^*$	= $q/q_0$	[ - ]
$T$	= temperature	[°C], [K]
$T_{max}$	= maximum temperature of TG curve measured	[K]
$t$	= time	[min], [sec]
$U$	= $u(2+u)/(1+u)$	[ - ]
$u$	= $E_{in}/RT$	[ - ]
$W$	= $u(2+u)/(1+w)$	[ - ]
$W_t$	= total weight of sample at t	[g]
$W_{t0}$	= $W_t$ value at t = 0	[g]

$$\begin{array}{lll}
 w & = u - \beta E_{in} & [-] \\
 x & = E/RT & [-] \\
 x_s & = E_s/RT & [-]
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
 \alpha & = \text{constant in Eq. (3.8)} & [\text{sec}^{-1}] \\
 \beta & = \text{constant in Eq. (3.8)} & [\text{mol/kcal}] \\
 \Phi & = \text{function defined by Eq. (3.12)} & [-] \\
 \phi & = 1 - x_s \exp(x_s) \text{Ei}(x_s) & [-]
 \end{array}$$

## LITERATURE CITED

- 1) Anthony, D. B., J. B. Howard, H. C. Hottel and H. P. Meissner, 15th Symposium of Combustion, p1303, The Combustion Institute, Pittsburg, Pa(1975).
- 2) Juhola, A. J. and F. Tepper 著, 杉本一次, 南 武, 町田隆彦訳, 下水道協会誌, 9(No102), 55(1972)
- 3) 神戸博太郎, “熱分析”, p88(1975), 講談社
- 4) 河添邦太郎, 大沢利男, 生産研究, 29, 109(1976).
- 5) 慶伊富長, “触媒工学講座 I”, p195(1964), 地人書館
- 6) 北川浩, 公害資源研彙報, 4, 41(1974).
- 7) 森口, 宇田川, 一松, “数学公式 I ” p53(1973), 岩波書店
- 8) Pitt, G. J.: Fuel, 41, 267(1962).
- 9) 鈴木基之: 化学工学, 40, 408(1976); “活性炭”, p133(1975), 講談社
- 10) Suzuki, M., D. M. Misic, O. Koyama and K. Kawazoe: Chem. Eng. Sci., 33, 271(1978).
- 11) 浦野紘平, 化学工学, 37, 677(1973); “廃水高度処理技術”, p83(1975), 日本工業用水協会
- 12) 浦野紘平, 日本化学会誌, No 5, p975(1972).
- 13) Vand, V.: Proc. Phys. Soc.(London), A55, 222(1942).
- 14) Walker, P. L., F. Rusinco and L. G. Austin, “Gas Reactions of Carbon,” Advances in Catalysis, vol. XI, p159, Academic press, New York(1959).
- 15) 柳井弘, “活性炭読本”, (1976), 日刊工業新聞社

## 第 II 編

### 吸着操作に関する化学工学的研究





## 第4章 粒内拡散係数の測定法

### 緒 言

吸着剤粒子を回分攪拌槽内に懸濁させて、攪拌槽内の吸着質濃度の経時変化を測定して吸着剤の粒内拡散係数を測定する方法は、従来より数多く提出されている。しかし、それらの多くは吸着平衡関係が、Henry 式<sup>1)</sup>あるいは不可逆平衡<sup>8)</sup>で表わされる場合の方法であり、液相吸着で一般的に見られる Freundlich 型、あるいは Langmuir 型などの非線型の吸着平衡関係に対しては、適当な方法が確立されているとは言えないのが現状である。

Dryden と Kay<sup>2)</sup> は非線型の平衡関係を直線で近似して、表面拡散係数を決定する方法を提出した。Smith ら<sup>7)</sup> はこの方法を修正した方法を提出したが、彼らの方法には実験的に決定しなければならない定数が含まれており、実際的な方法とは言い難い。

本研究では、液相吸着で最も一般的な平衡関係である Freundlich 式あるいは Langmuir 式が成立する場合について、粒内拡散係数を決定するのに便利な図表を提出した。この図表は、細孔拡散あるいは表面拡散のいずれか一方が支配的な場合の基礎方程式を数値的に解いて作成されたものである。さらに表面拡散が支配的な場合には、Dryden と Kay の方法を修正して、簡単かつ精度良く表面拡散係数を決定できる方法（修正 Dryden & Kay 法）を提出した。これらの方法を用いて、二種類の活性炭に対する DBS（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）とフェノールの粒内拡散係数を決定した。

### 4.1 基礎方程式

粒子内の拡散機構として、細孔拡散あるいは表面拡散のいずれかが支配的である場合について考える。細孔拡散の推進力は細孔内の吸着質の濃度勾配であり、表面拡散の推進力は細孔壁における吸着量の勾配であると考えられる。したがってそれぞれの拡散機構に対して、希薄水溶液中の拡散流束は次式で表わせる。

$$\text{細孔拡散流束} : N_p = -D_p (\partial C / \partial r) \quad (4.1)$$

$$\text{表面拡散流束} : N_s = -D_s \rho (\partial q / \partial r) \quad (4.2)$$

ここで、 $D_p$ 、 $D_s$ はそれぞれ有効細孔拡散係数、有効表面拡散係数であり、 $\rho$ は粒子のみかけ密度である。

基礎方程式を導くに際して次の仮定を設ける。

- (1) 粒子は半径  $R$  の球状である。
- (2)  $D_p$ 、 $D_s$ は液濃度、粒子内位置に無関係で一定である。\*)
- (3) 粒子外表面の液体境膜中の物質移動抵抗は無視できる。
- (4) 細孔壁における吸着速度は拡散速度に比較して十分速く、粒子内の各位置で吸着平衡が成立している。

以上の仮定の下に、基礎式、境界条件および初期条件は次のように書ける。

(a) 細孔拡散支配

$$\text{基礎式： } \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (4.3)$$

境界条件と初期条件：

$$C = 0 ; \quad t = 0, \quad 0 < r < R \quad (4.4)$$

$$C = C_0 ; \quad t = 0, \quad r = R \quad (4.5)$$

$$\partial C / \partial r = 0 ; \quad r = 0, \quad t > 0 \quad (4.6)$$

$$v \frac{dC_L}{dt} = - \frac{3W}{\rho R} D_p \frac{\partial C}{\partial r} ; \quad r = R, \quad t > 0 \quad (4.7)$$

(b) 表面拡散支配

$$\text{基礎式： } \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = D_s \rho \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (4.8)$$

境界条件と初期条件：

$$q = 0 ; \quad t = 0, \quad 0 < r < R \quad (4.9)$$

$$q = q_0 ; \quad t = 0, \quad r = R \quad (4.10)$$

$$\partial q / \partial r = 0 ; \quad r = 0, \quad t > 0 \quad (4.11)$$

$$v \frac{dC_L}{dt} = - \frac{3W}{R} D_s \frac{\partial q}{\partial r} ; \quad r = R, \quad t > 0 \quad (4.12)$$

---

\*) 最近、液相吸着においても表面拡散係数  $D_s$  が吸着量に依存することが示されているが、いまだ不明な点が多い。したがって、吸着操作を目的とする場合、現時点では  $D_s$  を一定として取り扱わざるを得ないを考える。

ここで、 $V$ は水溶液量、 $W$ は吸着剤の質量、 $C_0$ は水溶液の初期濃度、 $q_0$ は $C_0$ に平衡な吸着量、 $C_L$ は攪拌槽内の水溶液の濃度であり、液体境膜の物質移動抵抗を無視しているので $C_L$ は粒子表面の濃度に等しい。 $C_L$ と吸着剤粒子の平均吸着量 $\bar{q}$ の関係は操作線とよばれ、次式で表わされる。

$$\bar{q} = V(C_0 - C_L)/W \quad (4.13)$$

図4.1に平衡関係と式(4.13)の関係が示されている。 $\bar{q}$ は次の式で表わすこともできる。

$$\bar{q} = 3 \int_0^R q r^2 dr / R^3 \quad (4.14)$$

式(4.3)～(4.12)を $x = C/C_0$ 、 $y = q/q_0$ 、 $\xi = r/R$ なる無次元項と、次式で示される無次元時間を用いて無次元化する。

$$\tau = (C_0 / \rho q_0) (D_p / R^2) t \quad (4.15)$$

$$\theta = (D_s / R^2) t \quad (4.16)$$

無次元化された基礎方程式は次の諸式で表わされる。

(a) 細孔拡散支配

$$\left(\frac{dy}{dx}\right) \left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right) = \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial x}{\partial \xi} \quad (4.17)$$

$$x = 0 ; \quad \tau = 0, \quad 0 < \xi < 1 \quad (4.18)$$

$$x = 1 ; \quad \tau = 0, \quad \xi = 1 \quad (4.19)$$

$$\partial x / \partial \xi = 0 ; \quad \xi = 0, \quad \tau > 0 \quad (4.20)$$

$$\frac{dx_L}{d\tau} = -3 \left(1 - \frac{C_\infty}{C_0}\right) \left(\frac{q_0}{q_\infty}\right) \frac{\partial x}{\partial \xi} ;$$

$$\xi = 1, \quad \tau > 0 \quad (4.21)$$

(b) 表面拡散支配

$$\frac{\partial y}{\partial \theta} = \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial y}{\partial \xi} \quad (4.22)$$

$$y = 0 ; \quad \theta = 0, \quad 0 < \xi < 1 \quad (4.23)$$

$$y = 1 ; \quad \theta = 0, \quad \xi = 1 \quad (4.24)$$

$$\partial y / \partial \xi = 0 ; \quad \xi = 0, \quad \theta > 0 \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \theta} = -3 \left(1 - \frac{C_\infty}{C_0}\right) \left(\frac{q_0}{q_\infty}\right) \left(\frac{dy}{dx}\right) \frac{\partial y}{\partial \xi} ;$$

$$\xi = 1, \quad \theta > 0 \quad (4.26)$$

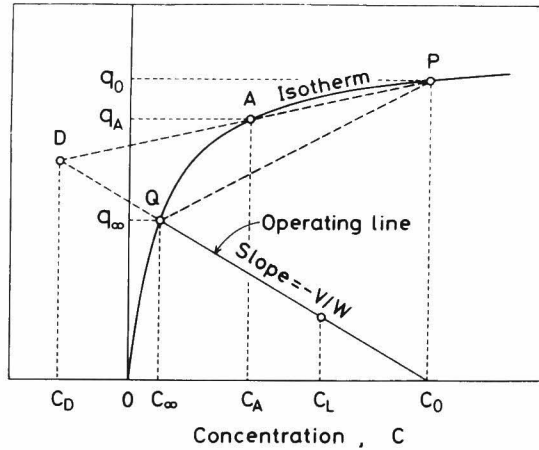


図 4.1 平衡関係と操作線の関係

式(4.3), (4.8)の左辺第1項は第2項に比較して通常無視できるので、無次元化する際に省略されている。

Freundlich, Langmuir 型の平衡関係は次式で表わされる。

$$\text{Freundlich Eq. : } q = \alpha C^\beta \quad (4.27)$$

$$\text{Langmuir Eq. : } q = k_1 C / (1 + k_2 C) \quad (4.28)$$

両式を無次元化すると次式が得られる。

$$\text{Freundlich Eq. : } y = x^\beta \quad (4.29)$$

$$\text{Langmuir Eq. : } y = x / \{K + (1 - K)x\} \quad (4.30)$$

ここで、Kは分離係数とよばれ、次式で定義される。

$$K = 1 / (1 + k_2 C_0) \quad (4.31)$$

$\beta$ およびKの値は、液相吸着で対象となる有機性水溶液に対しては通常0と1の間にあるので、本研究においても $\beta$ 、Kともに0と1の間にある場合について検討する。

無次元化された基礎式中の $(dy/dx)$ は、式(4.29)あるいは(4.30)で計算されるので、Freundlich式の場合は $\beta$ と $C_\infty/C_0$ 、Langmuir式の場合はKと $C_\infty/C_0$ が与えられると、式(4.17)～(4.26)を解くことができ、攪拌槽内の無次元濃度 $x_L$ と無次元時間 $\tau$ 、あるいは $\theta$ の関係が得られる。

## 4.2 数値計算による理論線図の作成

基礎方程式 (4.17)～(4.26) を Saul'yev の平均化法によって解いた。Saul'yev 法は陽解法と陰解法の特長を合せ持っており、放物型の偏微分方程式を解くのに有効な方法である<sup>3)</sup>。

数値計算によって、まず粒子内の無次元の吸着量  $y$  の分布が得られる。この分布を式 (4.14) の関係を用い Simpson 則で数値積分すると、任意の無次元時間における平衡到達率  $E$  が計算できる。

$$E = \bar{q}/q_0 = 3(q_0/q_\infty) \int_0^1 \xi^2 y d\xi \quad (4.32)$$

また、 $E$  は次式によっても計算できる。

$$E = (C_0 - C_L)/(C_0 - C_\infty) \quad (4.33)$$

Freundlich 式が成立し、細孔拡散が支配的な場合に式 (4.17) を式 (4.18) の初期条件下で解こうとすると、 $\beta$  の値が 0 と 1 の間にあるため  $dy/dx$  の値が  $\infty$  となり計算を始められない。そこでこの場合には、無次元濃度  $x$  が 0 と適当に選定された  $x_1$  の範囲内にある間は、Freundlich 式を次の Langmuir 式で近似した。

$$y = x_1^\beta x / \{\beta + (1-\beta)(x/x_1)\} \quad (4.34)$$

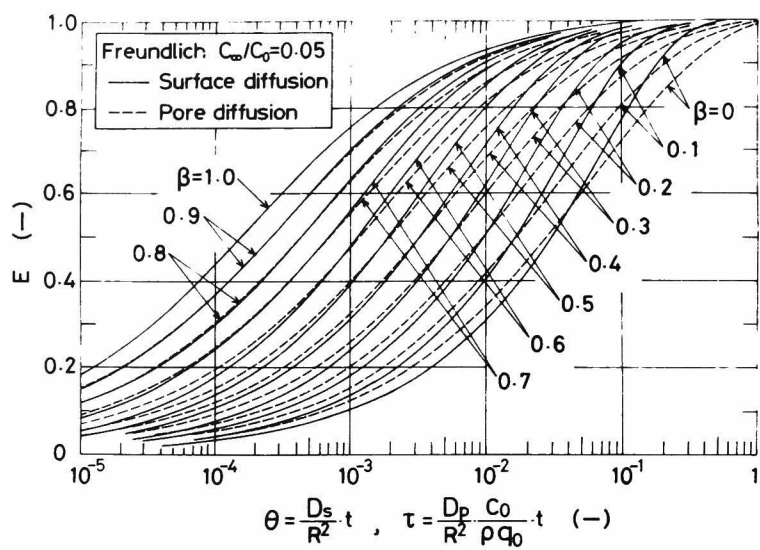
この Langmuir 式の係数は、 $x = x_1$  における式 (4.34) の  $y$  と  $dy/dx$  の値が、式 (4.29) のそれらの値に等しくなるように決定した。 $x_1$  の値が  $10^{-10}$  より小さければ、計算された  $E$  対  $\tau$  の関係はほとんど変化しなかったため、 $x_1$  として  $10^{-10}$  を採用して計算を行った。

図 4.2a～4.2d に Freundlich 式について、 $C_\infty/C_0$  を 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 と選んだ場合の  $E$  対  $\tau$ 、 $E$  対  $\theta$  の図表が示されている。図 4.3a～4.3d には、Langmuir 式に対する同様の図表が示されている。いずれの図においても、実線は表面拡散支配、破線は細孔拡散支配の場合を示しており、図中のパラメータは  $\beta$  あるいは  $K$  である。

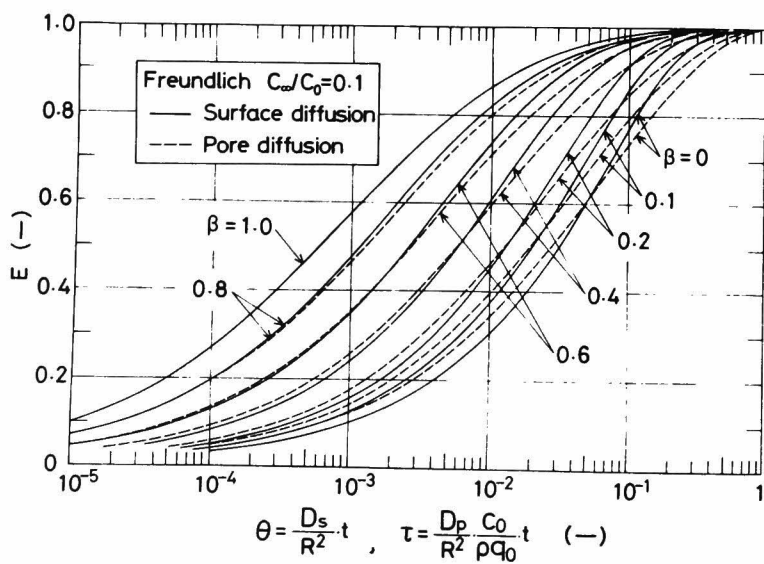
$\beta$  あるいは  $K$  が 1 に等しい場合は直線平衡の場合に相当する。この場合は、次の非定常熱伝導に対する解<sup>4)</sup>がそのまま適用できる。

$$E = 1 - \frac{2}{3a} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-s_n^2 \theta)}{1 + s_n^2 / \{9a(1+a)\}} \quad (4.35)$$

ここで、 $s_n$  は次の超越方程式の  $n$  番目の正根である。

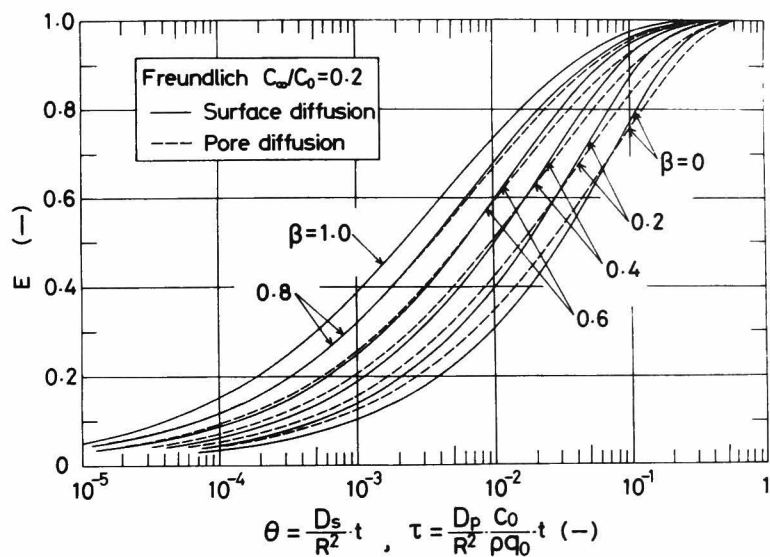


(a)  $C_\infty/C_0 = 0.05$

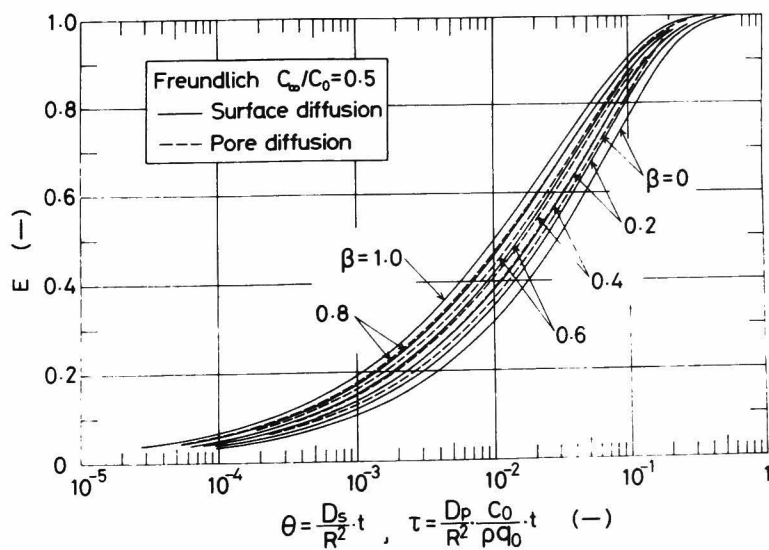


(b)  $C_\infty/C_0 = 0.1$

図 4.2  $E$  対  $\tau$  ,  $E$  対  $\theta$  の理論線図 (Freundlich 式)



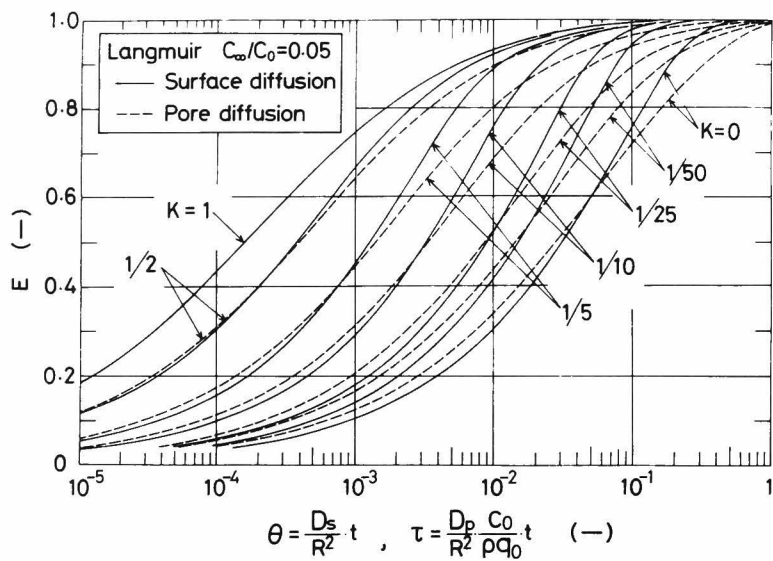
(c)  $C_\infty/C_0 = 0.2$



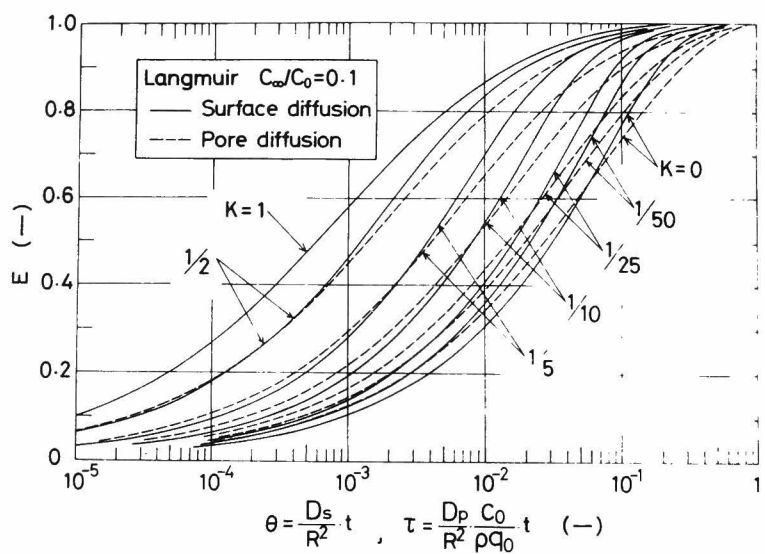
(d)  $C_\infty/C_0 = 0.5$

図 4.2  $E$  対  $\tau$ ,  $E$  対  $\theta$  の理論線図 (Freundlich 式)



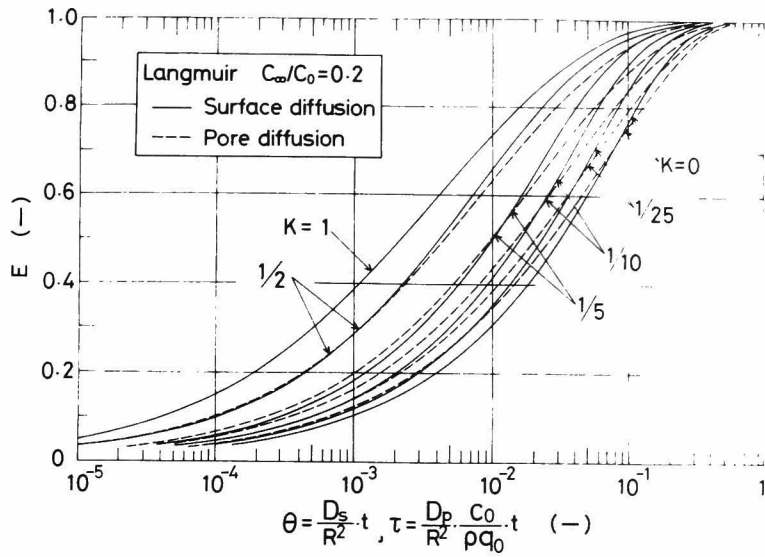


(a)  $C_\infty/C_0 = 0.05$

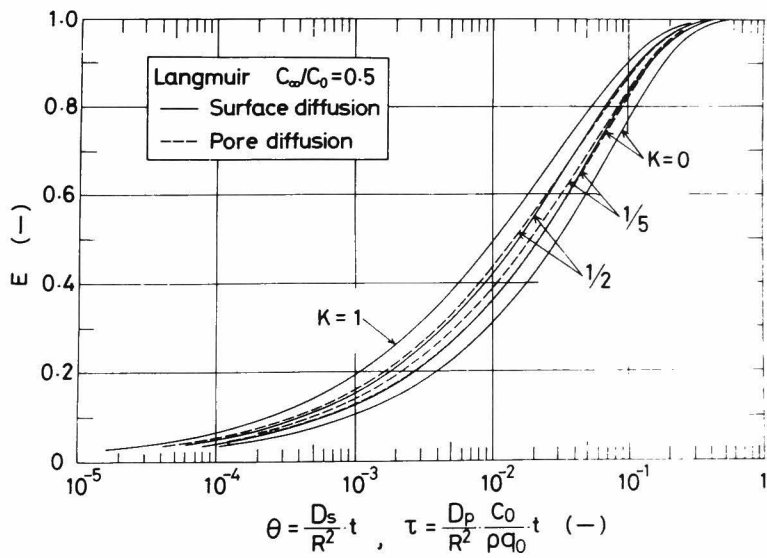


(b)  $C_\infty/C_0 = 0.1$

図 4.3 E 対  $\tau$  , E 対  $\theta$  の理論線図 (Langmuir 式)



(c)  $C_{\infty}/C_0 = 0.2$



(d)  $C_{\infty}/C_0 = 0.5$

図 4.3 E 対  $\tau$ , E 対  $\theta$  の理論線図 (Langmuir 式)

$$s \cot s = 1 + s^2/3a \quad (4.36)$$

また  $a$  は次式で与えられる。

$$a = (1 - C_\infty/C_0)/(C_\infty/C_0) \quad (4.37)$$

特に  $a = 0$  の場合、式 (4.35) は次の式になる。<sup>1)</sup>

$$E = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-n^2 \pi^2 \theta)}{n^2} \quad (4.38)$$

直線平衡の場合は、細孔拡散支配と表面拡散支配の理論線図は一致するので、式 (4.35)、(4.38) 中の無次元時間は便宜上  $\theta$  が採用されている。図 4.4 には、 $C_\infty/C_0$  の代りに  $a$  をパラメータとした場合の直線平衡に対する  $E$  対  $\theta$  の関係が示されている。

一方、 $\beta$  あるいは  $K$  が 0 の場合は不可逆平衡（直角平衡）となる。不可逆平衡で細孔拡散が支配的な場合には、鈴木と河添<sup>8)</sup>によって提出された解析解を用いて  $E$  対  $\tau$  の線図を作成した。また表面拡散が支配的な場合は、式 (4.38) によって

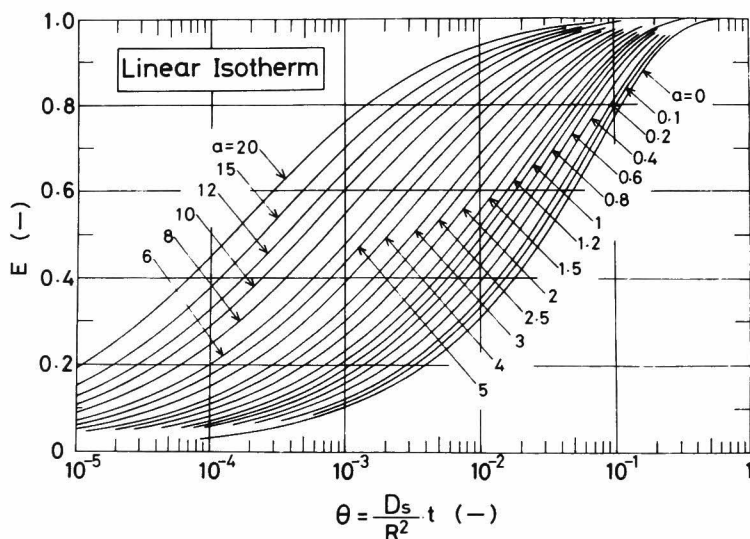


図 4.4 直線平衡系の  $E$  対  $\theta$  の関係

$E$  対  $\theta$  の関係を計算できる。

図 4.2a ~ 4.2d, 4.3a ~ 4.3d に示した理論線図を用いると、粒内拡散係数は次の手順によって決定できる。

(1) 平衡関係から  $\beta$ , あるいは  $K$  の値を決める。

- (2) 実験条件を調節して  $C_\infty/C_0$  を適当に定め、 $E$  対  $t$  の関係を実測する。
- (3) 実験条件に対応する図表から、いくつかの  $E$  に対応する  $\tau$  あるいは  $\theta$  の値を読み取る。一方、実測値からそれらの  $E$  に対応する  $t$  を読み取る。
- (4)  $\tau$  対  $t$ 、あるいは  $\theta$  対  $\tau$  を点綴すると原点を通る直線が得られ、各々の直線の傾きから  $D_p$ 、 $D_s$  を決定できる。

$$D_p = (\text{slope}) \times R^2 \times (\rho q_0/C_0) \quad (4.39)$$

$$D_s = (\text{slope}) \times R^2 \quad (4.40)$$

あるいは、実測した  $E$  対  $t$  の曲線と理論曲線を同じスケールの片対数方眼紙に別々に描き、両曲線が重なり合う位置で  $\tau$  と  $t$ 、あるいは  $\theta$  と  $t$  を読み取ると、式 (4.15) あるいは (4.16) より  $D_p$ 、 $D_s$  を決定できる。

### 4.3 修正 Dryden & Kay 法

細孔拡散が支配的な場合の基礎式と表面拡散が支配的な場合の基礎式の最大の相異点は、平衡関係に起因する非線型の項 ( $dy/dx$ ) が前者の場合は基礎式そのものに含まれているのに対して、後者の場合は境界条件である式 (4.26) のみにしか含まれていない点である。したがって、表面拡散が支配的な場合の方が数学的取り扱いが容易になる。

表面拡散支配の場合の境界条件を表わす式 (4.26) は次のように書くこともできる。

$$\frac{\partial y}{\partial \theta} = -3 \left( \frac{W}{V} \right) \left( \frac{dq}{dC_L} \right) \frac{\partial y}{\partial x} \quad (4.41)$$

( $dq/dC_L$ ) は図 4.1 における平衡関係の傾きを表しており、 $C_L$  が変化すると ( $dq/dC_L$ ) の値も変化する。

Dryden と Kay は、図 4.1 に示すように、非線型の平衡曲線  $\widehat{PAQ}$  を直線  $\overline{PQ}$  で近似した。そうすると ( $dq/dC_L$ ) は一定となり、式 (4.41) は線型平衡の場合の境界条件と一致するので、線型平衡に対する図表である図 4.4 がそのまま利用できる。ただし、この場合  $a$  としては次式で定義されるものを用いる。

$$a = \frac{W}{V} \cdot \frac{q_0 - q_\infty}{C_0 - C_\infty} \quad (4.42)$$

Dryden と Kay の提出した方法は、平衡点  $Q$  が  $P$  に近い場合には良い近似法であるが、 $Q$  と  $P$  がかなり離れている場合には精度が悪くなる。そこで、平衡曲線  $\widehat{PQ}$

上に点Aを選び、平衡曲線を $\overline{PA}$ によって近似する。そうすると、少なくとも $C_L$ が $C_0$ から $C_A$ まで変化する間は、Dryden & Kay 法よりも精度良く平衡曲線を近似できる。この場合 $(dq/dC_L)$ は $\overline{PA}$ の傾きに等しいので、(4.42)式の $a$ に相当するパラメータは次式で表わされる $b$ になる。

$$b = \frac{w}{V} \cdot \frac{q_0 - q_A}{C_0 - C_A} \quad (4.43)$$

ここで、 $q_A$ は $C_A$ と平衡関係にある吸着量である。ところが、 $a$ の代りに $b$ を用いて図4.4から読み取った平衡到達率は、 $C_D$ を仮想的な平衡濃度とする平衡到達率 $E_D$ である。

$$E_D = (C_0 - C_L) / (C_0 - C_D) \quad (4.44)$$

そこで、 $E_D$ の値を式(4.33)で与えられる真の平衡到達率 $E$ に変換しなければならないが、図4.1に示す関係を利用すると次の式によって変換できる。

$$E = \frac{1+a}{1+b} \cdot E_D \quad (4.45)$$

あるいは次の式のようにも書ける。

$$E = \frac{q_0 E_A}{q_\infty E_A + (q_0 - q_A)} E_D \quad (4.46)$$

ただし $E_A$ は次式で定義される。

$$E_A = (C_0 - C_A) / (C_0 - C_\infty) \quad (4.47)$$

ここで導出された修正Dryden & Kay 法を適用するには、まず $C_A$ を $C_0$ と $C_\infty$ の間に適当に、言い換えると $E_A$ を適当に選ばねばならない。 $E_A$ としてどの程度の値を選べば良いかを検討するために、 $E_A$ を0.5から1.0まで変化させて $E$ 対 $\theta$ の関係を計算し、数値計算によって得られた理論線図と比較した。表4.1にFreundlich式で $C_\infty/C_0 = 0.1$ 、 $\beta = 0.4$ の場合についての比較を示す。 $E_A$ を0.5～0.8程度に選ぶと、修正Dryden & Kay 法と数値計算の結果はかなり良い一致を示す。 $E_A = 1.0$ の場合はDryden & Kay 法に相当し、数値計算の結果との一致は良くない。このように、修正Dryden & Kay 法はDryden & Kay 法より精度の良い方法と言える。

ここで、修正Dryden & Kay 法によって $D_s$ を推定する順序をまとめておくと、

- (1) 実験結果を $E$ 対 $t$ の関係に整理する。
- (2)  $E_A$ を0.5～0.8程度に選び $C_A$ を算出する。そして $q_0$ 、 $q_\infty$ 、 $q_A$ を計算する。
- (3) 式(4.42)および式(4.43)より $a$ と $b$ を計算する。図4.4中のパラメー

タ  $a$  を  $b$  とみなして  $b$  に対応する曲線を読み取り  $E_D$  対  $\theta$  の関係を得る。

(4) 式 (4.45) あるいは式 (4.46) によって  $E_D$  を  $E$  に変換し、 $E$  対  $\theta$  の理論曲線を得る。

(5) 実測値の  $E$  に対応する  $\theta$  の値を理論曲線から読み取り、 $\theta$  の値を  $t$  に対して点綴すると原点を通る直線が得られ、その勾配から式 (4.40) によって  $D_s$  を算出できる。

Appendix 4.1 に、ここに示した手順に従って  $D_s$  を算出する具体例を示した。

修正 Dryden & Kay 法は平衡関係が Freundlich 式や Langmuir 式で表わせない場合や、 $\beta$ ,  $K$  が 1 より大きい場合にも適用できる。その点でこの方法は非常に適用範囲のひろい方法と言える。

Table 4.1 Comparison between numerical and modified D-K method

$\theta$	E (Numerical)	$E_A$	Modified D-K method				
			0.5	0.6	0.7	0.8	1.0
$1 \times 10^{-4}$	0.083		0.082	0.082	0.082	0.082	0.081
$1 \times 10^{-3}$	0.242		0.240	0.239	0.238	0.237	0.232
$5 \times 10^{-3}$	0.473	E	0.471	0.467	0.463	0.458	0.440
$1 \times 10^{-2}$	0.605		0.608	0.602	0.594	0.585	0.556
$2 \times 10^{-2}$	0.741		0.761	0.751	0.740	0.725	0.680

Table 4.2 Physical properties of activated carbons

Carbon	Particle density [g/cm <sup>3</sup> ]	pore volume [cc/g]	Porosity [ - ]	Nitrogen surface area [m <sup>2</sup> /g]
A (Black Creek)	0.47	1.93	0.90	1250
B (CAL)	0.82	0.75	0.62	1090

## 4.4 実 験

### 4.4.1 使用活性炭と吸着質

吸着剤として二種類の活性炭 A, B を用いた。活性炭 A は米国産の Black Creek 炭を原料とした活性炭であり、活性炭 B はカルゴン社の活性炭 (CAL 炭) である。両活性炭の細孔表面積、細孔容積などの値を表 4.2 に示した。吸着質としては、DBS (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム) とフェノールを用いた。

### 4.4.2 吸着平衡関係の決定

200mesh 以下に粉碎し、絶乾質量  $W$  を測定した活性炭と濃度  $C_0$  の水溶液 200ml を 300ml フラスコ中に投入する。30.0 ± 0.2℃ の温度に制御された水槽中に設置された振とう器にフラスコを取り付け、平衡に達するまで振とうする。平衡に達するには、フェノールは一日程度、DBS は二週間程度の振とうが必要であった。平衡に達した後、活性炭を濾過して取り除き、水溶液の濃度  $C_\infty$  を測定する。そうすると、次式によって平衡吸着量  $q_\infty$  が決定できる。

$$q_\infty = V(C_0 - C_\infty) / W \quad (4.48)$$

濃度の測定には分光光度計 (島津 UV 200 S) を用いた。利用した波長は、DBS については 225 nm, フェノールについては 270 nm である。

$C_0$  と  $W$  を適当に変えて、 $C_\infty$  が 1 ~ 300 mg/ℓ の範囲で平衡関係を決定した。図 4.5 に決定された平衡関係が示されている。活性炭 A に対する平衡関係は、DBS, フェノール水溶液ともに Langmuir 式で整理できた。一方、活性炭 B については、両水溶液ともに Freundlich 式で整理できた。

本章では、速かに平衡に達せしめるために 200mesh 以下の微粉炭を用いて平衡関係を決定した。しかし、場合によっては吸着平衡関係が粒径に依存することがある。そのような場合には、実際の吸着装置に採用する粒径の活性炭を用いて平衡関係を決定する方がよい。粒径が大きな活性炭を使用する場合、活性炭を水溶液の中に入れて単に振とうするだけでは、平衡に到達するのに非常に時間がかかる。そこでスターラーを用いて急速に攪拌して粒子と液の接触を良くしようとすると、活性炭が砕けて液中に分散する。その結果、分光光度計で濃度を測定する場合に誤差を生じる。それを避けるために、大きな粒径を用いる場合には、活性炭をステンレス製の金網の篩に入れて水溶液中につるし、スターラーで液のみを攪拌する方法を用いた。

#### 4.4.3 吸着速度の測定

吸着速度の測定に用いた攪拌槽はパイレックスガラス製で、内径は9.0 cm，高さは12.0 cmであり，幅0.9 mmの邪魔板が4枚取り付けられている。攪拌翼もガラス製で長さ4.0 cm，幅1.0 cmのパドル翼である。

活性炭は絶乾重量を測定した後，水を満たしたビーカーに入れビーカーごと真空デシケータ中で一昼夜放置し，細孔内を完全に水で満たしておく。次に，その活性炭と500mlの蒸留水を攪拌槽に入れ， $30 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の恒温水槽中で攪拌し均一な温度にする。温度が均一になったら，5.0mlの濃厚溶液をパルス状に攪拌槽に投入し，少量の溶液をマイクロフローセルを内蔵した分光光度計中で循環させて吸着質濃度の経時変化を連続的に測定した。あるいは，少量の液を適当な時間間隔毎に攪拌槽から採取して測定した。攪拌速度は，予備実験の結果から判断して，粒子外部境膜における物質移動抵抗が無視できると考えられる500 rpmを採用した。実験条件は表4.3に一括して示されている。

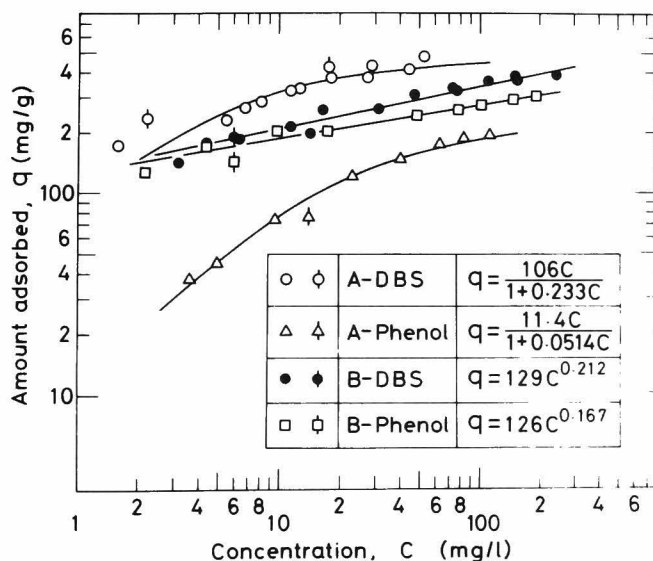


図4.5 吸着平衡関係の実測値

( ◊ △ ◆ ◻ は速度実験から  
得られた値 )



Table 4.3 Experimental conditions and results

Run	A <sup>a)</sup> -1	A-2	A-3	B <sup>b)</sup> -1	B-2
Adsorbate	DBS	DBS	phenol	DBS	phenol
Mean particle radius R [cm]	0.0382	0.0382	0.0538	0.0175	0.0538
Carbon dosage W [g]	0.098	0.102	0.250	0.246	0.166
Initial conc. C <sub>0</sub> [mg/l]	100	50	50	100	50
Equilibrium conc. C <sub>∞</sub> [mg/l]	17.3	2.2	14.2	6.0	6.0
Surface diffusivity D <sub>s</sub> [cm <sup>2</sup> /sec]	8.9 × 10 <sup>-10</sup>	3.6 × 10 <sup>-10</sup>	2.5 × 10 <sup>-8</sup>	3.2 × 10 <sup>-10</sup>	8.7 × 10 <sup>-9</sup>
Pore diffusivity D <sub>p</sub> [cm <sup>2</sup> /sec]	1.8 × 10 <sup>-6</sup>	1.4 × 10 <sup>-10</sup>		9.5 × 10 <sup>-7</sup>	
Surface diffusivity <sup>c)</sup> D <sub>s</sub> [cm <sup>2</sup> /sec]	8.9 × 10 <sup>-10</sup>	3.6 × 10 <sup>-10</sup>	2.5 × 10 <sup>-8</sup>		

a), b) A and B represent the active carbons A and B respectively.

c) Calculated by modified D-K method (E<sub>A</sub> = 0.5).

d) The volume of solution is 505ml for each run.

## 4.5 結果および考察

### 4.5.1 粒内拡散係数

図 4.2a～4.3d に示したように、細孔拡散が支配的な場合と表面拡散が支配的な場合の理論曲線はほぼ重なり合うので、実測した E 対 t の曲線の形状と理論曲線の形状を比較していずれの拡散が支配的かを決定するのは困難である。そこでまず、すべての実験に対して D<sub>p</sub> と D<sub>s</sub> 両方の値を決定した。

ところで、パラレルポアモデルによると、D<sub>p</sub> は次の式で計算できる。

$$D_p = \frac{\epsilon D_A}{\tau_p} \quad (4.49)$$

ここで、D<sub>A</sub> は吸着質の水中での分子拡散係数で、Wilke らの式<sup>9)</sup>で推定したところ、DBS については  $4.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、フェノールについては  $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  であった。また  $\tau_p$  は屈曲係数であり、気相触媒では 0.8～6 の間の値をとり、多孔性固体内を非吸着性の液体が拡散する場合にも同程度の値をとることが示されている。<sup>6)</sup>

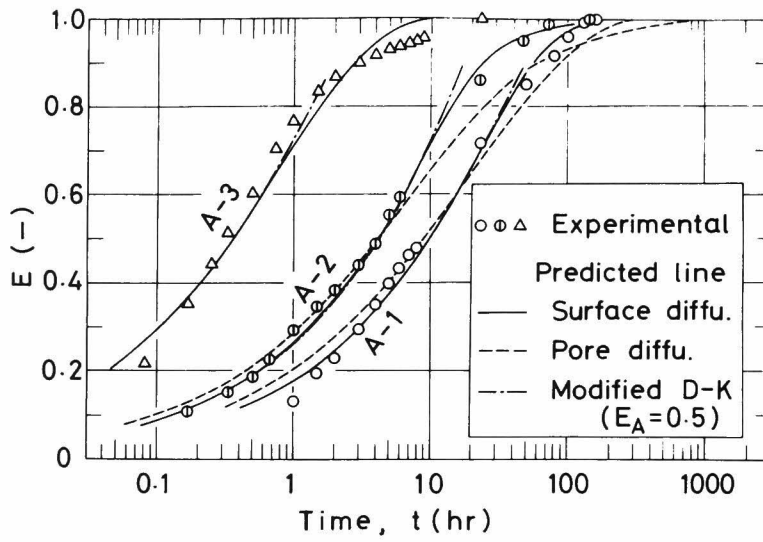
式(4.49)によって求めた  $D_p$  の計算値と吸着速度実験で得られた  $D_p$  の実験値を比較したところ、run A-3とB-2、すなわち吸着質がフェノールの場合には、計算値は実験値よりずっと小さかった。このことより、フェノールの活性炭粒子内の拡散は細孔拡散機構では説明できず、表面拡散の貢献が大きいと考えられる。したがって run A-3とB-2については  $D_s$  の値のみが表 4.3 に示されている。一方、吸着質がDBSである run A-1, A-2, B-1 については、パラレルポアモデルによる  $D_p$  の計算値は吸着速度実験から得られた  $D_p$  の値より若干小さい程度であった。したがって、この場合にはいずれの拡散が支配的かを判定するのは困難なので、表 4.3 中には  $D_p$ ,  $D_s$  両者の値が示されている。

表 4.3 の最下欄には、活性炭 A について修正 Dryden & Kay 法で決定した  $D_s$  の値が示されているが、数値計算で得られた理論線図を用いて決定した  $D_s$  と全く同じ値が得られた。このように修正 Dryden & Kay 法は、 $D_s$  を決定する場合には有効である。

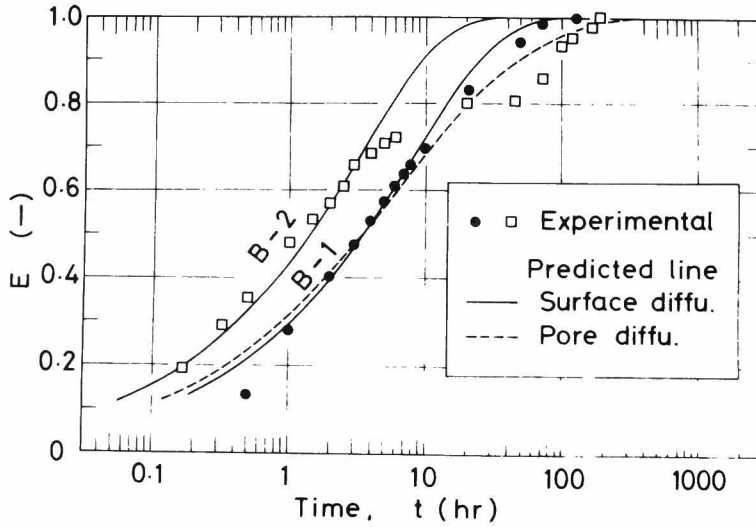
#### 4.5.2 実測値と計算結果の比較

図 4.6a と 4.6b に実測した  $E$  対  $t$  と、決定された  $D_p$ ,  $D_s$  を用いて計算した  $E$  対  $t$  の理論曲線との比較が示されている。図 4.6a 中で吸着質がDBSである run A-1, A-2 では、実測値は表面拡散支配と細孔拡散支配の両計算結果の中間にある。しかし、どちらかと言えば表面拡散支配の計算結果に近い。吸着質がフェノールである run A-3 の実測値は、表面拡散支配とした計算線と良好な一致を示している。また一点鎖線で示された修正 Dryden & Kay 法による計算線は、 $E \leq 0.7$  の範囲で表面拡散支配とした数値計算の結果とほとんど一致している。

図 4.6b には活性炭 B に対する結果が示されている。吸着質がDBSである run B-1 の実測値は、表 4.6a 中の run A-1, A-2 と同様、細孔拡散支配と表面拡散支配の両計算線の中間にある。ところが吸着質がフェノールである run B-2 では、実測した平衡到達率  $E$  は 0.8 程度で一定値に達したかのように変化しなくなる。さらに時間が経過すると  $E$  の値は再び増加して平衡値に到達するが、平衡に到達するのに必要な時間はDBSよりも長くなる。これは、活性炭 B がフェノール分子がやっと入り得る程度の微細孔を有しており、この微細孔にフェノール分子が侵入するには非常に長時間が必要なためと考えられた。さらに、フェノールの特殊性によるとも考えられる。また  $E > 0.8$  で計算値と実測値が大きく異なるのは、Table 4.3 中に示され



(a) 活性炭 A



(b) 活性炭 B

図 4.6  $E$  対  $t$  の実測値と計算値の比較  
(記号は表 4.3 参照)

ている run B-2 に対する  $D_s$  が  $E < 0.8$  の実測値を用いて決定されているからである。

## 結 言

- (1) Freundlich, あるいは Langmuir 型の非線型の吸着平衡関係が成立する系に対して, 回分実験の結果から粒内拡散係数を決定するのに便利な線図を提出した。粒内拡散の機構としては, 細孔拡散, 表面拡散のいずれか一方が支配的であるとしている。ただし, 表面拡散係数  $D_s$  は一定として取り扱っている。
- (2) 表面拡散が支配的な場合に, Dryden と Kay の方法を修正して精度良く表面拡散係数を決定する方法 (修正 Dryden & Kay 法) を提出した。この方法は平衡関係が定式化されない場合にも適用できる。
- (3) DBS 水溶液とフェノール水溶液の活性炭吸着の実験を行い, 提出した線図, あるいは修正 Dryden & Kay 法によって粒内拡散係数を決定した。決定された粒内拡散係数を用いて計算した濃度変化は実測した濃度変化と良好な一致を示し, 線図および修正 Dryden & Kay 法の有用性が示された。

## 〔 Appendix 4.1 〕 修正 Dryden & Kay 法による $D_s$ の計算手順

runA-2 を例に計算手順を示す。runA-2 に対する吸着平衡関係, 実験条件は次のように与えられている。

$$\text{吸 着 平 衡 関 係 : } q = \frac{106C}{1 + 0.233C}$$

$$\text{粒 子 半 径 : } R = 0.0382\text{cm} \quad \text{活性炭投入量 : } W = 0.102\text{g}$$

$$\text{水 溶 液 量 : } V = 0.505\ell \quad \text{初 期 濃 度 : } C_0 = 50\text{mg}/\ell$$

$$\text{実測した平衡濃度 : } C_\infty = 2.2\text{mg}/\ell$$

- (1) 実測した  $E$  対  $t$  の関係を表 4A.1 に示している。
- (2) いま  $E_A = 0.5$  と選ぶと, 式 (4.47) より

$$C_A = C_0 - E_A (C_0 - C_\infty) = 50 - 0.5(50 - 2.2) = 26.1\text{mg}/\ell$$

$q_0, q_\infty, q_A$  は

$$q_0 = \frac{106(50)}{1+0.233(50)} = 419.0\text{mg}/\ell$$

$$q_\infty = \frac{106(2.2)}{1+0.233(2.2)} = 154.2\text{mg}/\ell$$

$$q_A = \frac{106(26.1)}{1+0.233(26.1)} = 390.7\text{mg}/\ell$$

(3) a と b の計算

式 (4.42) より

$$a = \frac{W}{V} \frac{q_0 - q_\infty}{C_0 - C_\infty}$$

ここで  $q_\infty = V(C_0 - C_\infty)/W$  の関係を用いると

$$a = \frac{q_0 - q_\infty}{q_\infty} = \frac{419.0}{154.2} - 1 = 1.717 \approx 1.72$$

b については式 (4.43) より

$$b = \frac{W}{V} \frac{q_0 - q_A}{C_0 - C_A} = \frac{1}{E_A} \left( \frac{q_0 - q_A}{q_\infty} \right) = \frac{1}{0.5} \left( \frac{419.0 - 390.7}{154.2} \right) = 0.367$$

次に、図 4.4 中の  $a = 0.2$  と  $0.4$  の曲線を内挿して  $a = 0.367 (=b)$  に対応する曲線を読み取る。その曲線を図 4A.1 中に  $E_D$  対  $\theta$  の関係として示している。

(4) 式 (4.45) の関係を利用して  $E_D$  の値を  $E$  に変換する。

$$E = \frac{1+a}{1+b} E_D = \frac{1+1.72}{1+0.367} E_D = 1.99 E_D \approx 2.0 E_D$$

したがって、 $E_D$  の値を 2.0 倍して点綴すると、図 4A.1 に示した修正 Dryden & Kay 法による  $E$  対  $\theta$  の理論曲線が得られる。

(5) 実験点  $E$  に対応する  $\theta$  の値を図 4A.1 中の  $E$  対  $\theta$  の理論曲線から読み取る。読み取った値は表 4A.1 中の第 3 欄に示している。このようにして得られた  $\theta$  を  $t$  に対して点綴すると、図 5A.2 に示すようにほぼ直線が得られる。この直線の傾きと式 (4.40) の関係より  $D_s$  が得られる。

$$\begin{aligned} D_s &= (\text{slope}) \times R^2 = \frac{(9.0 \times 10^{-4})}{(3.6 \times 10^3)} (3.82^2 \times 10^{-4}) \\ &= 3.648 \times 10^{-10} \approx 3.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec} \end{aligned}$$

この値が表 4.3 中に示された値である。

次に、参考のために Dryden & Kay の方法をそのまま適用して  $D_s$  を計算してみる。この場合は図 4.4 から  $a = 1.72$  に対応する曲線を読み取ると、それが  $E$  対  $\theta$  の理論曲線となる。この曲線も図 4A.1 に示されている。理論曲線から  $E$  の実験値に対応する  $\theta$  の値を読み取り、表 4A.1 の第 4 欄に示している。 $\theta$  を  $t$  に対して点綴すると図 4A.2 に黒丸で示した関係が得られる。この関係を直線で近似する

Table 4A.1 Relation between t and  $\theta$  by  
Modified Dryden's Method

Time t [hr]	E(measured) [ - ]	$\theta$ (Modified Dryden) [ - ]	$\theta$ (Dryden) [ - ]
0.167	0.109	$1.47 \times 10^{-4}$	$1.63 \times 10^{-4}$
0.333	0.150	$2.88 \times 10^{-4}$	$3.25 \times 10^{-4}$
0.500	0.184	$4.30 \times 10^{-4}$	$5.07 \times 10^{-4}$
0.667	0.225	$6.50 \times 10^{-4}$	$8.00 \times 10^{-4}$
1.0	0.290	$1.12 \times 10^{-3}$	$1.47 \times 10^{-3}$
1.5	0.344	$1.62 \times 10^{-3}$	$2.25 \times 10^{-3}$
2.0	0.382	$2.02 \times 10^{-3}$	$2.98 \times 10^{-3}$
3.0	0.436	$2.69 \times 10^{-3}$	$4.23 \times 10^{-3}$
4.0	0.484	$3.40 \times 10^{-3}$	$5.70 \times 10^{-3}$
5.0	0.551	$4.60 \times 10^{-3}$	$8.55 \times 10^{-3}$
6.0	0.593	$5.42 \times 10^{-3}$	$1.09 \times 10^{-2}$

には無理があるが、一応破線で示した直線で近似して  $D_s$  を算出すると

$$D_s = \frac{1.45 \times 10^{-3}}{3.6 \times 10^3} (3.82^2 \times 10^{-4}) = 5.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

が得られる。

修正 Dryden & Kay 法で推定した  $D_s$  の値は、表 4.3 に示した数値計算法による推定値とまったく一致したが、Dryden & Kay 法による推定値は 60% 以上も大きな値を与える。数値計算法で推定した  $D_s$  は妥当な値を与えていると考えられるので、 $D_s$  の推定には修正 Dryden & Kay 法が非常に有効であると言える。しかし、Dryden & Kay 法をそのまま用いても E の小さい範囲 (  $E < 0.2$  程度, run A-2 では時間にして 30 分以内 ) の実測値のみを用いて直線を引けば、図 4A.2 よりわかるように修正 Dryden & Kay 法で推定した  $D_s$  に近い値を得ることができる。

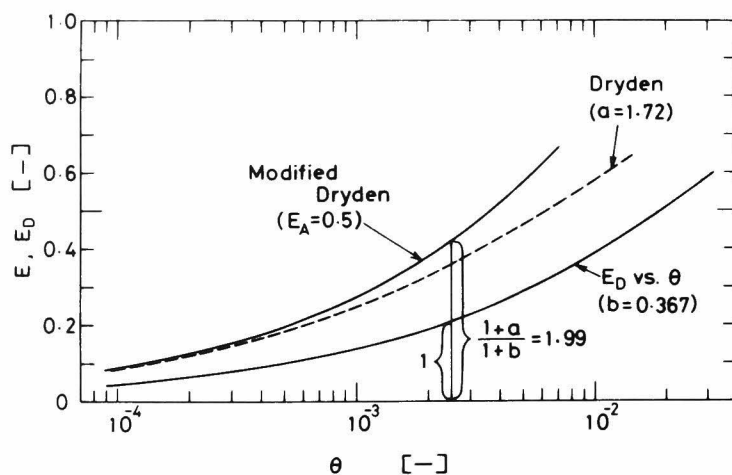


図 4A.1 修正 Dryden 法による平衡到達率  $E$  と無次元時間  $\theta$  の理論線図の作成法

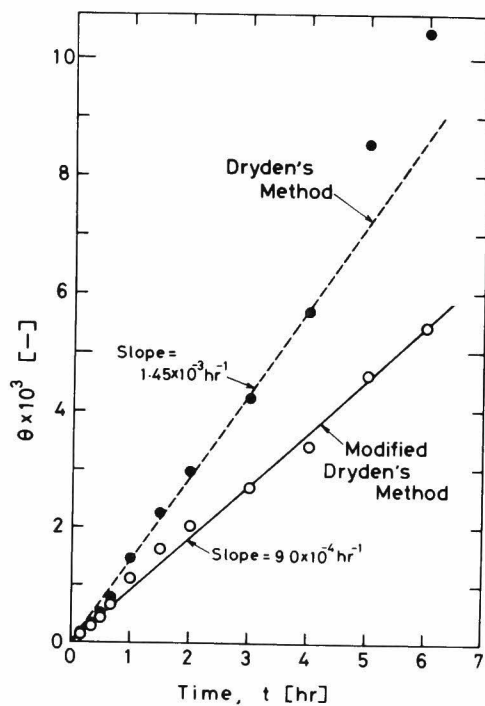


図 4A.2 修正 Dryden plot と Dryden plot

# NOMENCLATURE

$a$	$= (W/V) (q_0 - q_\infty) / (C_0 - C_\infty)$	[ - ]
$b$	$= (W/V) (q_0 - q_A) / (C_0 - C_A)$	[ - ]
$C_A$	$=$ concentration at point A (see Fig.4.1)	[mg/ml], [mg/l]
$C_D$	$=$ pseudo equilibrium concentration	[mg/ml], [mg/l]
$C_L$	$=$ concentration of solution at time $t$	[mg/ml], [mg/l]
$C_0$	$=$ initial concentratio	[mg/ml], [mg/l]
$C_\infty$	$=$ equilibrium concentration	[mg/ml], [mg/l]
$C$	$=$ concentration at point $r$ within particle	[mg/ml], [mg/l]
$D_A$	$=$ molecular diffusivity	[cm <sup>2</sup> /sec]
$D_p$	$=$ effective pore diffusivity	[cm <sup>2</sup> /sec]
$D_s$	$=$ effective surface diffusivity	[cm <sup>2</sup> /sec]
$E$	$=$ fractional approach to equilibrium	[ - ]
$E_A$	$= (C_0 - C_A) / (C_0 - C_\infty)$	[ - ]
$E_D$	$= (C_0 - C_L) / (C_0 - C_D)$	[ - ]
$K$	$=$ separation factor $(= 1 / (1 + k_2 C_0))$	[ - ]
$k_1$	$=$ coeeficient of Langmuir isotherm	[l/g]
$k_2$	$=$ coefficient of Langmuir isotherm	[ml/mg], [l/mg]
$N_p$	$=$ flux of pore diffusion	[mg/cm <sup>2</sup> .sec]
$N_s$	$=$ flux of surface diffusion	[mg/cm <sup>2</sup> .sec]
$q$	$=$ amount adsorbed at point $r$	[mg/g]
$q_A$	$=$ equilibrium amount adsorbed at $C_A$	[mg/g]
$q_0$	$=$ equilibrium amount adsorbed at $C_0$	[mg/g]
$q_\infty$	$=$ equilibrium amount adsorbed	[mg/g]
$R$	$=$ particle radius	[cm]
$r$	$=$ radial position within particle	[cm]



$s_n$	= n-th positive root of Eq.(4.36)	[ - ]
$t$	= time	[sec], [hr]
$V$	= volume of solution	[ml], [ l ]
$W$	= weight of adsorbent particle	[ g ]
$x$	= $C/C_0$	[ - ]
$x_1$	= x value at which Freundlich and Langmuir isotherms coincide	[ - ]
$y$	= $q/q_0$	[ - ]
$\beta$	= coefficient of Freundlich isotherm	[ - ]
$\epsilon$	= porosity	[ - ]
$\theta$	= dimensionless time(= $(D_s/R^2)t$ )	[ - ]
$\xi$	= $r/R$	[ - ]
$\rho$	= particle density	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\tau$	= dimensionless time(= $(C_0/\rho q_0)(D_p/R^2)t$ )	[ - ]
$\tau_p$	= tortuosity factor for pore diffusion	[ - ]

#### LITERATURE CITED

- 1) Boyd, G. E., A. W. Adamson and L.S. Myers, J. Am. Chem. Soc., 69, 2836(1947).
- 2) Dryden, C. E. and W. B. Kay, Ind. Eng. Chem., 46, 2294(1954).
- 3) Liu, S., Chem. Eng. Sci., 22, 871(1967).
- 4) Paterson, S., Proc. Phys. Soc.(London), 59, 50(1947).
- 5) Satterfield, C. N. and P. J. Cadle, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 7, 256(1968).
- 6) Satterfield, C. N., C. K. Colton and W. H. Pitcher, AIChE J., 19, 628(1973).
- 7) Smith, S. B., A. X. Hiltgen and A. J. Juhola, Chem. Eng. Prog. Symp. Series, No.24, 55, 25(1959).
- 8) Suzuki, M. and K. Kawazoe, J. Chem. Eng. Japan, 7, 346(1974).
- 9) Wilke, C. R. and P. Chang, AIChE J., 1, 264(1955).

## 第5章 一成分系の固定層吸着塔の設計法

### 緒 言

一成分系の固定層吸着塔の設計法，すなわち吸着塔の破過曲線の計算法については従来より多くの方法が提出されている。それらの方法の概要は Vermulen<sup>28)</sup>，Weber<sup>29)</sup> によって詳しく論じられている。しかし，従来の設計法の多くは主として気相吸着を対象としており，それらの方法が液相吸着に適用できるか否かの検討は十分に行われていない。

吸着平衡関係が Henry 式（直線平衡）<sup>25,26)</sup>，不可逆平衡（直角平衡）<sup>8)</sup> で表われる系に対しては，すでに解析的に破過曲線を計算する方法が提出されている。Langmuir 式が成立する系に対しては Carter<sup>4-6)</sup>，その他多くの研究者<sup>2,10-13,31)</sup> が数値的に破過曲線を計算している。また Morton と Murrill<sup>24)</sup> は，液相吸着で特殊な平衡関係が成立する場合の破過曲線を数値的に計算している。しかし，液相吸着でしばしば見受けられる Freundlich 式が成立する系に対する研究は極めて少ない。<sup>22)</sup>

Freundlich 式，あるいは Langmuir 式のような非線型の平衡関係が成立する場合の破過曲線の計算は，一般に複雑な数値計算が必要であるため，実用に際しては何らかの近似が望まれる。合理的な近似として，しばしば定形濃度分布 (Constant Pattern) の近似と線型推進力 (Linear Driving Force) の近似が採用される。

平衡関係が好ましい関係で吸着塔の長さが十分長いと，定形濃度分布が成立することが知られている。Hall<sup>17)</sup>，Fleck<sup>9)</sup> は定形濃度分布の近似を採用して，Freundlich 式あるいは Langmuir 式が成立する場合の破過曲線を計算している。しかし，彼らは定形濃度分布の近似が許される条件については言及していない。定形濃度分布の近似を採用した設計法を適用するには，あらかじめ定形濃度分布が成立する条件を明らかにしておく必要があるにもかかわらず，この条件について検討を加えた研究は極めて少ない。<sup>12,15,20)</sup>

定形濃度分布と線型推進力の近似をとともに採用すると，破過曲線の計算は非常に簡略化される。Langmuir 式が成立する系について，両者の近似を採用して破過時間を求める方法，あるいは実測した破過曲線から粒内拡散係数を決定する方

法は2, 3 提出されている。<sup>18,19)</sup> しかし, Freundlich 式が成立する系についてはこのような方法は提出されていない。また, 破過時間のみでなく破過曲線をも簡単に設計する方法は提出されていない。

本研究では, まず Freundlich 式が成立する系に対して数値計算法によって厳密に破過曲線を計算した。次に, 定形濃度分布の近似を採用して数値的に破過曲線を計算し, 実際の適用に便利な図表を作成した。これらの二つの計算法を比較して, 定形濃度分布が成立するに必要な条件を容易に決定できる図表を作成した。ついで, 定形濃度分布と線型推進力の近似を採用して, Langmuir 式あるいは Freundlich 式が成立する系の破過曲線を解析的に計算する方法を提出した。さらに Freundlich 式に対しては, 破過時間を簡単に計算する方法を提出した。最後に, DBS あるいは p-ニトロフェノール水溶液と活性炭を用いて種々の実験条件下で実測した破過曲線と, 本研究で提出された設計法で計算した破過曲線を比較し, 設計法の有効性について検討を加えた。

本章の内容を整理するために, 表 5.1 に本章で提出する設計法と従来より提出されている主な設計法の関係を示している。

表 5.1 代表的な固定層吸着塔の設計法\*)

平 衡 関 係		定形濃度分布を仮定しない設計法 (NCP 法)	定形濃度分布を仮定した設計法 (CP 法)
線 型 平 衡		解析解: Rosen <sup>25,26)</sup> (1952, 1954)	
非 線 型 平 衡	Langmuir 式	数値計算法 Carter et al. <sup>4)</sup> (1966) Garg et al. <sup>12)</sup> (1973) 河添 <sup>21)</sup> (1976)	数値計算法 Hall et al. <sup>17)</sup> (1966) Fleck et al. <sup>9)</sup> (1973) Garg et al. <sup>11)</sup> (1973) <u>解析解 (1977) a)</u> 破過時間の推定法 Hiester et al. <sup>18)</sup> (1956) 河添ら <sup>19)</sup> (1965)
	Freundlich 式	<u>数値計算法 (1977) b)</u>	<u>数値計算法 (1977) b)</u> 他に Fleck et al. <sup>9)</sup> (1973) <u>解析解 (1977) a)</u> <u>破過時間の推定法 (1976) c)</u>
	直 角 平 衡	解析解 Cooper et al. <sup>8)</sup> (1965)	解析解 Hall et al. <sup>17)</sup> (1966)

\*) 二本のアンダーラインで示した設計法が本章で提出する設計法である。

a) 著者発表論文(4), b) 著者発表論文(3), c) 著者発表論文(2)

## 5.1 基礎式

吸着剤を充填した吸着塔に吸着質濃度  $C_0$  の流体を一定速度で流すと、吸着塔の入口に近い部分から吸着が進み吸着剤は順次飽和されて行く。液体を流し始めてから時間  $t$  が経過した後の吸着塔内の吸着質の濃度  $\bar{C}$  の分布は図 5.1a のように表わせる。この図で  $\bar{C}$  が  $C_0$  に等しい部分の吸着剤はすでに吸着質で飽和されており、 $\bar{C}$  が 0 の部分の吸着剤は未吸着の状態にある。吸着が進行しているのは  $\bar{C}$  が  $C_0$  から 0 に変化する比較的短いゾーン内のみである。このゾーンを吸着帯と呼ぶが、 $\bar{C}$  が厳密に  $C_0$  あるいは 0 になる位置を決めるのは困難であるので、実用上は  $\bar{C}$  が破過濃度  $C_B$  から終末濃度  $C_E$  に変化するゾーンを吸着帯と呼ぶ。通常  $C_B$  は  $0.05C_0 \sim 0.1C_0$  程度、 $C_E$  は  $C_E = C_0 - C_B$  と選ばれる。

$\bar{C}$  の時間的な変化を吸着塔の出口で測定すると、ちょうど図 5.1a を裏返したような曲線（図 5.1b）が得られる。この曲線を破過曲線と呼ぶ。図 5.1b で  $\bar{C}$  の値が  $C_B$  に達する点を破過点、破過点に対応する時間を破過時間  $t_B$  と呼ぶ。また  $\bar{C}$  が  $C_E$  に達する点を終末点、その時間を終末時間  $t_E$  と呼ぶ。 $\bar{C}$  の値が  $C_B$  に達すると吸着質が吸着塔から漏出することになるので、この時点で吸着操作は打ち切れ吸着剤は再生に回される。このように吸着塔を設計するには、破過曲線の推定が必要となる。

破過曲線を計算するには、吸着塔内の物質収支式と吸着剤粒子内の拡散方程式を同時に解かねばならない。吸着塔内の軸方向の拡散は通常無視できるので<sup>1,7,14)</sup>、吸着塔内の物質収支式は次式となる。

$$u \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} + \epsilon_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (5.1)$$

吸着剤の粒内拡散としては、前章と同様に細孔拡散、表面拡散のいずれか一方が支配的である場合について考える。

(a) 細孔拡散支配（P と略記）

$$\rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = D_p \left( \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{C}}{\partial r} \right) \quad (5.2)$$

(b) 表面拡散支配（S と略記）

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = D_s \left( \frac{\partial^2 \bar{q}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{q}}{\partial r} \right) \quad (5.3)$$

境界条件および初期条件は次式で表わせる。

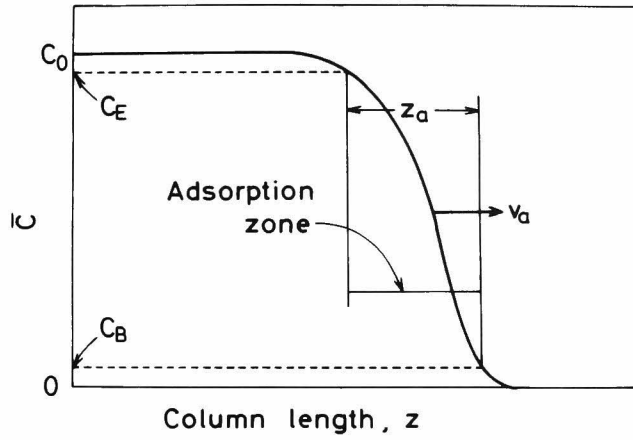


図 5.1a 吸着塔内の吸着質の濃度分布

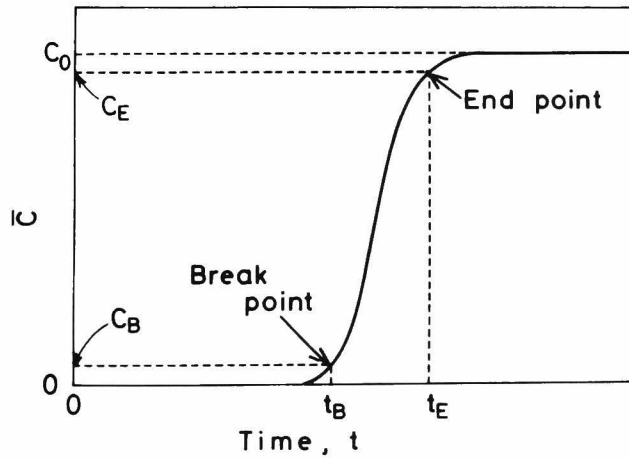


図 5.1b 破過曲線の概形

$$\rho_b \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_f a_v (\bar{C} - C_i) \quad (5.4)$$

$$= \begin{cases} D_p a_v (\partial C / \partial r)_{r=R} & (\text{細孔拡散}) \end{cases} \quad (5.5)$$

$$= \begin{cases} \rho_s D_s a_v (\partial q / \partial r)_{r=R} & (\text{表面拡散}) \end{cases} \quad (5.6)$$

$$\bar{C} = \bar{q} = 0 ; \quad t = 0, \quad z > 0 \quad (5.7)$$

$$\bar{C} = C_0 ; \quad t > 0, \quad z = 0 \quad (5.8)$$

ここで  $\bar{q}$  は吸着剤粒子の平均吸着量， $C$  は粒子内の吸着質濃度， $q$  は粒子内の吸

着量,  $C_i$  は粒子表面における吸着質濃度,  $D_p$  は有効細孔拡散係数,  $D_s$  は有効表面拡散係数,  $k_f$  は流体境膜物質移動係数,  $a_v$  は粒子の比表面積,  $\epsilon_b$  は吸着塔の空隙率,  $\rho_b$  は粒子の充填密度,  $\rho_s$  は粒子のみかけ密度,  $R$  は粒子半径,  $r$  は粒子内半径位置である。なお,  $\bar{q}$  の値は次式で計算される。

$$\bar{q} = \frac{3}{R} \int_0^R q r^2 dr \quad (5.9)$$

粒子内では局所的に平衡関係が成立しており, Freundlich 式が成立する場合  $C$  と  $q$  の関係は次式で表わせる。

$$q/q_0 = (C/C_0)^\beta \quad (5.10)$$

ここで  $q_0$  は  $C_0$  と平衡関係にある吸着量である。

平衡関係と次式で定義される  $\zeta$  が与えられると, 基礎式 (5.1) ~ (5.8) を解くことができる。

$$\zeta = k_f a_v / k_s a_v \gamma \quad (5.11)$$

ここで  $r = q_0 / C_0$  であり, 吸着係数と呼ばれる。 $k_s a_v$  は後に述べるように, 粒内拡散を線型推進力で近似した場合の粒子内の物質移動に関する容量係数で Glueckauf<sup>16)</sup> によると近似的に次の式で表わせる。

$$k_s a_v = \frac{15 D_s \rho_b}{R^2} \quad (5.12a)$$

あるいは

$$k_s a_v = \frac{15 D_p (1 - \epsilon_b)}{R^2 \gamma} \quad (5.12b)$$

粒内拡散を細孔拡散支配あるいは表面拡散支配とした場合,  $k_s a_v$  は必要ないが, 便宜上式 (5.12a) あるいは (5.12b) で  $k_s a_v$  が表わされるとして  $\zeta$  を定義している。\*)

---

\*) 式 (5.12a), (5.12b) の関係はあくまで粒子を球型と仮定した場合の関係式である。したがって粒子が球型でない場合に, 例えば  $a_v = 3(1 - \epsilon_b) / \phi_s R$  ( $\phi_s$  は形状係数) と表わすと, 式 (5.12a), (5.12b) の右辺も  $\phi_s$  で割っておく必要がある。このような複雑さを避けるためには,  $\zeta$  を  $a_v$  を用いないで  $\zeta = k_f R / 5 D_s \rho_s r$  あるいは  $\zeta = k_f R / 5 D_p$  と表現しておけばよい。

## 5.2 定形濃度分布を仮定しない設計法 (Constant Pattern is not assumed を略してこの設計法をNCP法と記す)

(5.1)～(5.8)の基礎式を Freundlich 式が成立するとして解いた。式(5.1)～(5.3)を差分化し、式(5.1)は陽解法によって、粒子内の拡散方程式(5.2)、(5.3)はCrank-Nicolson法によって解いた。 $\beta = 1.0$ として本計算法によって計算した破過曲線はRosenの直線平衡に対する解析解<sup>26)</sup>による計算結果と良好な一致を示したので、本計算法は有効であると考えられた。計算法の詳細についてはAppendix 5.1に示した。なお、本計算法による設計法は、細孔拡散支配に対してはNCP-P法、表面拡散支配に対してはNCP-S法と略記する。

図5.2に計算結果の一例として、 $\beta = 0.5$ ,  $\zeta = 1.0$ の場合についてNCP-S法によって計算した破過曲線を示す。横軸は無次元時間 $\theta_T$ 、図中のパラメータ $X_T$ は無次元の吸着塔長さであり、それぞれ次式で定義される。

$$\text{あるいは} \quad \theta_T = \frac{k_f a_v}{\rho_b \gamma (1+\zeta)} \left( t - \frac{\varepsilon_b}{u} z \right) \quad (5.13a)$$

$$\theta_T = \frac{k_s a_v}{\rho_b \{1+(1/\zeta)\}} \left( t - \frac{\varepsilon_b}{u} z \right) \quad (5.13b)$$

$$\text{あるいは} \quad X_T = \frac{k_f a_v}{1+\zeta} \frac{z}{u} \quad (5.14a)$$

$$X_T = \frac{k_s a_v \gamma}{1+(1/\zeta)} \frac{z}{u} \quad (5.14b)$$

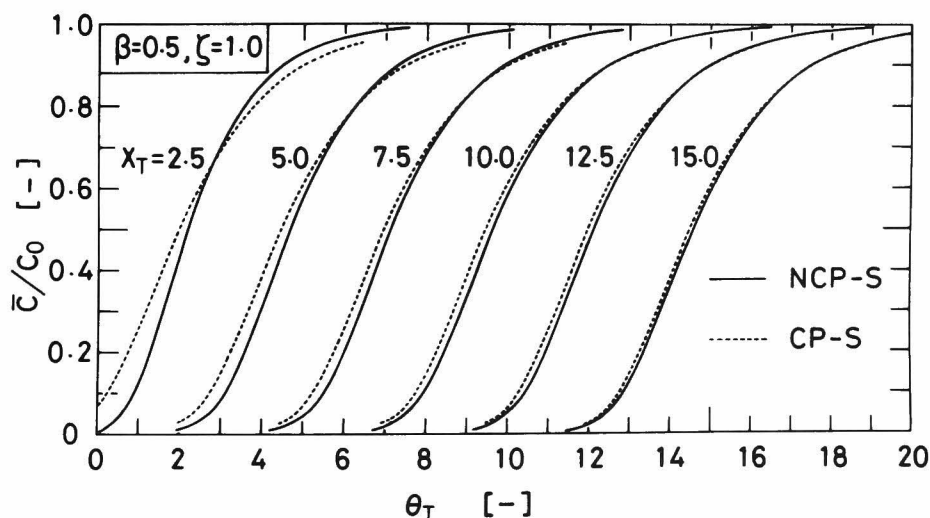


図5.2 定形濃度分布を仮定しない場合と仮定した場合の破過曲線の比較例（表面拡散支配）



### 5.3 定形濃度分布を仮定した設計法 (Constant Pattern の近似を用いるので、この設計法をCP法と略記する)

定形濃度分布が成立するとは、図 5.1a に示された吸着帯中の濃度分布がその形状を変えずに一定の速度で吸着塔の中を進んで行くことを意味する。吸着帯の移動速度  $v_a$  は式 (5.1) より次のように導かれる。<sup>30)</sup>

$$v_a = (\partial z / \partial t)_{\bar{C}} = \frac{u}{\epsilon_b + \rho_b (\partial \bar{q} / \partial \bar{C})_z} \quad (5.15)$$

定形濃度分布が成立すると  $v_a$  が一定であるので、 $(\partial \bar{q} / \partial \bar{C})$  は  $z$  によらず一定値をとる。したがって次の式が成立する

$$\partial \bar{q} / \partial \bar{C} = \text{constant} \quad (5.16)$$

上式は  $\bar{C} = 0$  で  $\bar{q} = 0$ ,  $\bar{C} = C_0$  で  $\bar{q} = q_0$  なる境界条件を満足するので次式が得られる。

$$\bar{q} = \left( \frac{q_0}{C_0} \right) \bar{C} \quad (5.17)$$

この式は吸着塔内の吸着質の濃度と吸着量の関係を与える式で、操作線と呼ばれる。このように、定形濃度分布を仮定すると、式 (5.17) で  $\bar{C}$  と  $\bar{q}$  の関係が与えられるので式 (5.1) を解く必要はなく、破過曲線の計算は簡単になる。

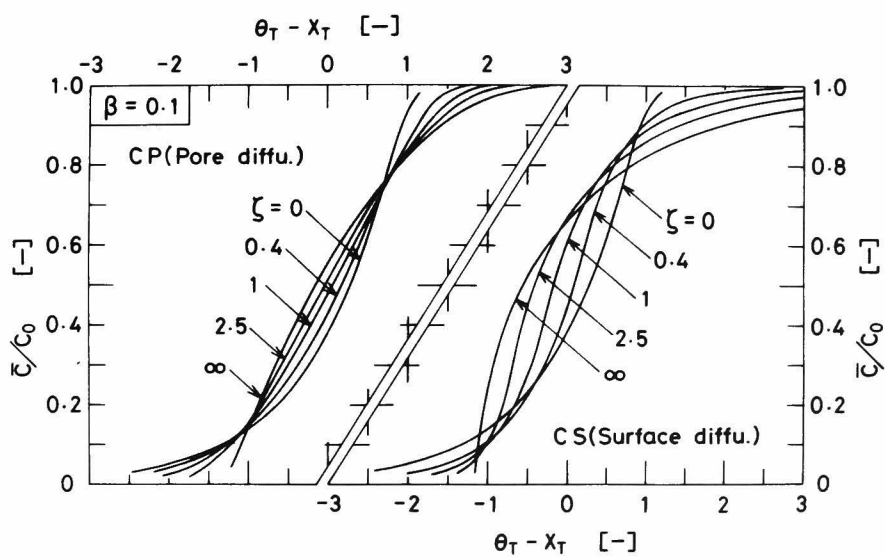
#### 5.3.1 数値計算による設計法 (CP-P, および CP-S 法)

式 (5.17) と細孔拡散支配とした粒子内の拡散方程式 (5.2) を基礎式とする設計法を CP-P 法、式 (5.17) と式 (5.3) に基づく設計法を CP-S 法と略記する。図 5.3a～5.3d に両設計法によって計算した理論破過曲線を示す。 $\beta$  の値は実用上有用と考えられる 0.1～0.5 の値を選んでいる。それぞれの図で横軸は  $\theta_T - X_T$  である。横軸をこのように選ぶと、 $\zeta = 0 \sim \infty$  の理論破過曲線を同一の図上に点綴できる。また図 5.2 には、NCP-S 法と比較するために、 $\beta = 0.5$ ,  $\zeta = 1.0$  の場合について CP-S 法で計算された破過曲線が破線で示されている。

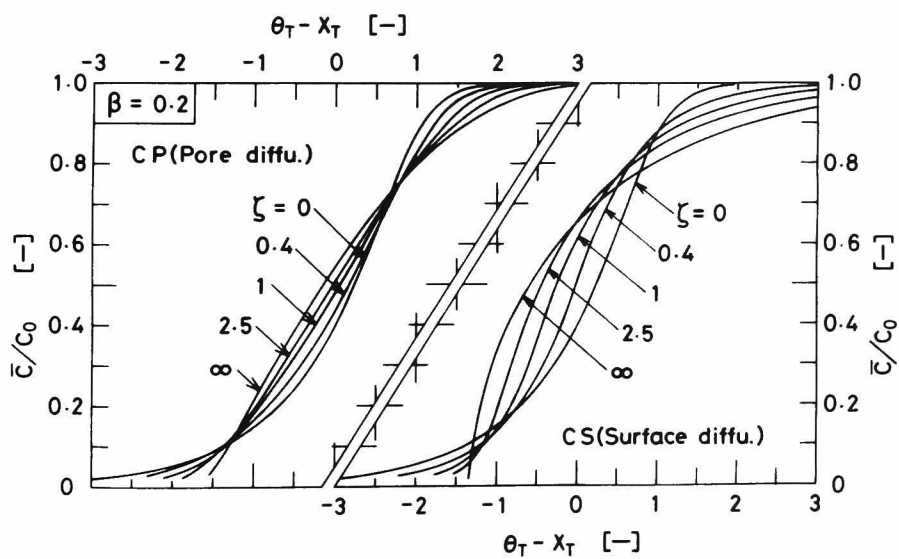
#### 5.3.2 解析解による設計法 (CP-LDF 法)

定形濃度分布の近似に加えて線型推進力 (Linear Driving Force, LDF と略記) の近似を採用すると、粒子内の拡散方程式 (5.3), あるいは (5.2) は近似的に次式で表わせる。

$$\rho_b \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \eta k_s a_v (q_i - \bar{q}) \quad (5.18)$$

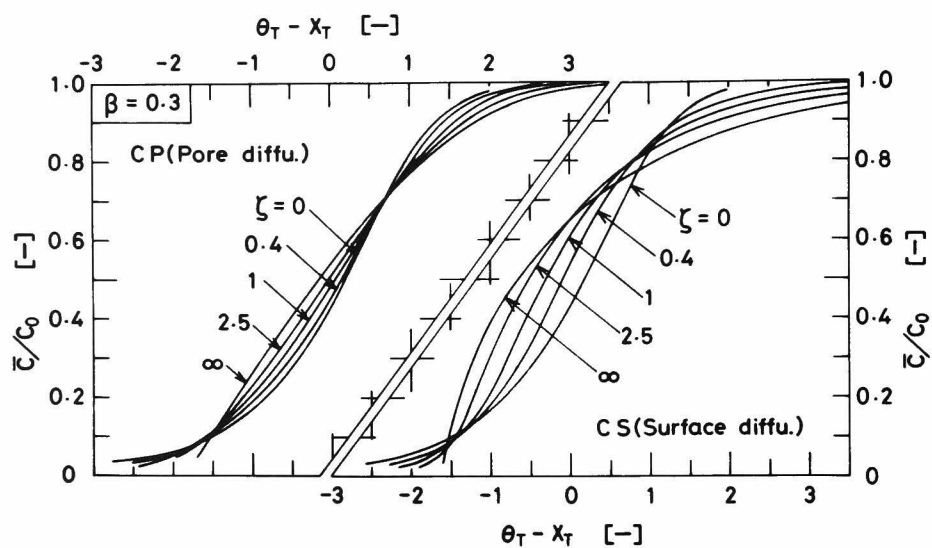


(a)  $\beta = 0.1$

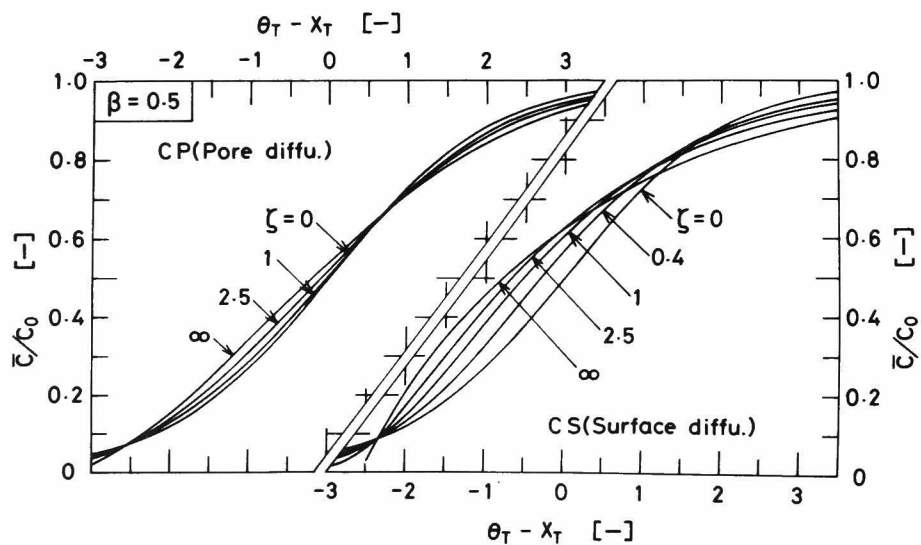


(b)  $\beta = 0.2$

図 5.3 定形濃度分布を仮定した場合の理論破過曲線



(c)  $\beta = 0.3$



(d)  $\beta = 0.5$

図 5.3 定形濃度分布を仮定した場合の理論破過曲線

ここで  $q_i$  は  $C_i$  と平衡にある吸着量である。式 (5.12a), (5.12b) で示されるように,  $k_s a_v$  は Glueckauf によって  $D_p$ ,  $D_s$  と関係づけられているが, それらの関係式は回分吸着の場合について導かれたものである。したがって, それらの関係式を固定層吸着に利用するには補正が必要と考えられたので, 式 (5.18) 中には補正係数  $\eta$  が加えてある。 $\eta$  は CP-S 法によって計算した吸着帯の長さ CP-LDF 法で計算した吸着帯の長さが一致するように決定したが,  $\zeta < 1$  では流体境膜内の物質移動が律速に近づき  $k_s a_v$  に対する補正は余り必要でないので,  $\zeta > 1$  の場合についてのみ  $\eta$  を決定した。その結果を図 5.4a, 5.4b に示している。 $\eta$  の値は厳密には  $\zeta$  に依存するが,  $\zeta > 1$  の範囲では近似的に次の式で整理できた。

$$\eta = 1 - 0.192(1-K)^3 \quad (\text{Langmuir Eq.}) \quad (5.19)$$

$$\eta = 1 - 0.192(1-\beta) \quad (\text{Freundlich Eq.}) \quad (5.20)$$

ここで,  $K$  は前章で示した Langmuir 式の分離係数である。

式 (5.18) と境界条件を表わす式 (5.4) を等値すると次の式が得られる。

$$\rho_{b\bar{d}t} \frac{d\bar{q}}{dt} = k_f a_v (\bar{C} - C_i) = \eta k_s a_v (q_i - \bar{q}) \quad (5.21)$$

ここで, 吸着塔長  $z$  一定で考えているので, 式 (5.18) の偏微分  $\partial \bar{q} / \partial t$  は常微分  $d\bar{q} / dt$  で置き換えられている。上式を  $x = C/C_0$ ,  $y = q/q_0$  なる無次元数を用いて無次元化すると次式が得られる。

$$\frac{1}{1+\zeta} \frac{d\bar{y}}{d\bar{\theta}_T} = \bar{x} - x_i = \frac{\eta}{\zeta} (y_i - \bar{y}) \quad (5.22)$$

一方, 操作線を表わす式 (5.17) は次のように無次元化される。

$$\bar{y} = \bar{x} \quad (5.23)$$

式 (5.23) の関係を利用して式 (5.22) の中央の式と最右辺の式を  $\bar{x}$  について解くと次式が得られる。

$$\bar{x} = \frac{\zeta x_i + \eta y_i}{\zeta + \eta} \quad (5.24)$$

図 5.5 に式 (5.23), (5.24) の関係が示されている。

式 (5.24) を用いて式 (5.22) より  $\bar{x}$  を消去すると, 最終的に次の式が得られる。

$$\frac{1}{1+\zeta} \left( \zeta + \eta \frac{dy_i}{dx_i} \right) \frac{dx_i}{d\theta_T} = \eta (y_i - x_i) \quad (5.25)$$

$x_i$  と  $y_i$  には次の平衡関係が成立する。

$$y_i = \frac{x_i}{K + (1-K)x_i} \quad (\text{Langmuir Eq.}) \quad (5.26)$$

$$y_i = x_i^\beta \quad (\text{Freundlich Eq.}) \quad (5.27)$$

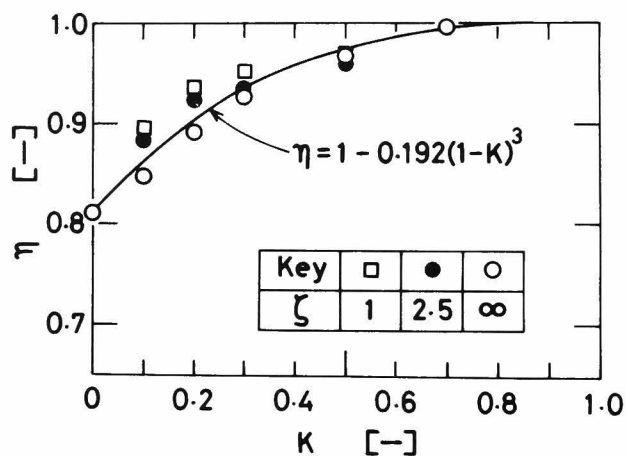


図 5.4a  $k_s a_v$  に対する修正係数  $\eta$   
(Langmuir 式)

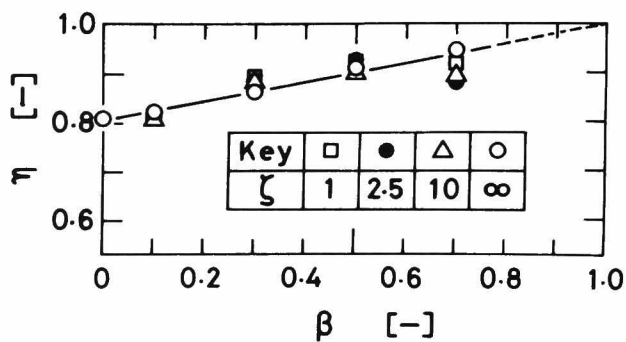


図 5.4b  $k_s a_v$  に対する修正係数  $\eta$   
(Freundlich 式)

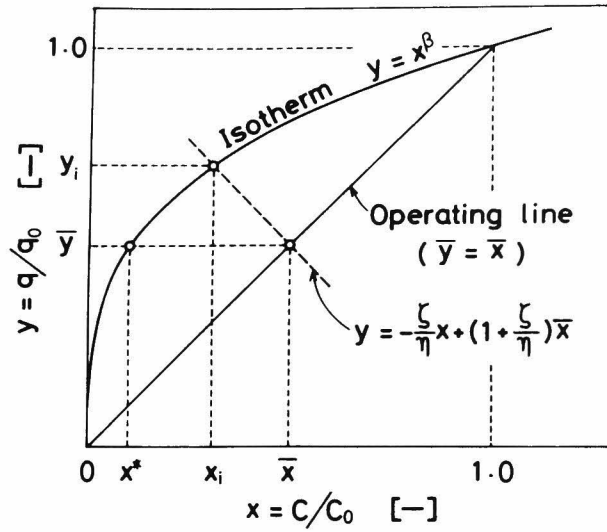


図 5.5 平衡関係と操作線，および  $x_i$  と  $y_i$  の関係

したがって，式 (5.25) は  $x_i$  を従属変数， $\theta_T$  を独立変数とした一階の常微分方程式になる。

式 (5.25) を積分すると，Langmuir 式，Freundlich 式に対してそれぞれ次の式が得られる。

(a) Langmuir:

$$\begin{aligned} \theta_T = & \frac{1}{1+\zeta} \left[ \frac{1}{1-K} \ln x_i - \frac{K}{1-K} \ln(1-x_i) - \ln\{K+(1-K)x_i\} \right] \\ & + \frac{\zeta}{1+\zeta} \frac{1}{\eta} \left\{ \frac{K}{1-K} \ln x_i - \frac{1}{1-K} \ln(1-x_i) \right\} + C_1 \end{aligned} \quad (5.28a)$$

(b) Freundlich:

$$\begin{aligned} \theta_T = & \frac{1}{1+\zeta} \frac{\beta}{\beta-1} \ln(x_i^{\beta-1} - 1) \\ & + \frac{\zeta}{1+\zeta} \frac{1}{\eta} \frac{1}{\beta-1} \ln(1-x_i^{1-\beta}) + C_2 \end{aligned} \quad (5.28b)$$

積分定数  $C_1$ ， $C_2$  は次の吸着塔の総括物質収支式より決定される。

$$u \int_0^\infty (C_0 - \bar{C}) dt = u \int_0^{C_0} t d\bar{C} = (\epsilon_b C_0 + \rho_b q_0) z \quad (5.29)$$

上式を無次元化すると次式が得られる。

$$\int_0^{\infty} (1-\bar{x}) d\theta_T = \int_0^1 \theta_T d\bar{x} = x_T \quad (5.30)$$

式(5.30)に式(5.28a), (5.28b)を代入して $C_1$ ,  $C_2$ を決定し, 最終的に得られた $(\theta_T - X_T)$ 対 $x_i$ の関係を表5.2中に式(5.31a), (5.31b)として示している。式(5.31b)に含まれる $I_A$ と $I_B$ は次式で定義される。

$$I_A = -\int_0^1 x^{\beta-1} \ln(1-x^{1-\beta}) dx \quad (5.32a)$$

$$I_B = -\int_0^1 \ln(1-x^{1-\beta}) dx \quad (5.33a)$$

定積分 $I_A$ ,  $I_B$ は無級数の和として次のように表現できた。

$$I_A = \frac{1}{1-\beta} \left[ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{(2\beta-1)(3\beta-2)\cdots\{k(\beta-1)+\beta\}}{k!(k+1)^2(1-\beta)^k} \right] \quad (5.32b)$$

あるいは

$$I_A = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k\{k(1-\beta)+\beta\}} \quad (5.32c)$$

$$I_B = \frac{1}{1-\beta} \left[ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{\beta(2\beta-1)(3\beta-2)\cdots\{k(\beta-1)+1\}}{k!(k+1)^2(1-\beta)^k} \right] \quad (5.33b)$$

あるいは

$$I_B = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k\{k(1-\beta)+1\}} \quad (5.33c)$$

式(5.32b), (5.33b)は一見複雑に見えるが, 式(5.32c), (5.33c)と比較してはるかに収束が速い。実際の使用に便利のように, 図5.6に $I_A$ と $I_B$ が $\beta$ に対して図示されている。

式(5.31a), (5.31b)は吸着剤の表面濃度 $x_i$ を用いて破過曲線を表わしているが,  $x_i$ から実測可能な吸着塔内の濃度 $\bar{x}$ への変換には式(5.24)を用いればよい。Langmuir式, Freundlich式に対しては, 式(5.24)は表5.1中の式(5.34a), (5.34b)で表わされる。

特に $(\theta_T - X_T)$ と $\bar{x}$ の直接的な関係を知りたい場合には, 逆に式(5.34a), (5.

Table 5.2 Summary of analytical solutions

Adsorption isotherms	
(a) Langmuir	(b) Freundlich
$y_i = \frac{x_i}{K + (1-K)x_i}$	$y_i = x_i^\beta$
General Analytical Solutions	
$\theta_r - X_r = \frac{1}{1+\zeta} \left[ \frac{1}{1-K} \ln x_i - \frac{K}{1-K} \ln (1-x_i) - \ln \{K + (1-K)x_i\} - \frac{K}{1-K} \ln K + 1 \right]$ $+ \frac{\zeta}{1+\zeta} \cdot \frac{1}{\eta} \left\{ \frac{K}{1-K} \ln x_i - \frac{1}{1-K} \ln (1-x_i) - 1 \right\} \quad (5.31a)$	$\theta_r - X_r = \frac{1}{1+\zeta} \left\{ -\frac{\beta}{\beta-1} \ln (x_i^{\beta-1} - 1) + 1 + \frac{\eta}{\zeta+\eta} \cdot \frac{\beta^2}{\beta-1} \cdot I_A \right\}$ $+ \frac{\zeta}{1+\zeta} \cdot \frac{1}{\eta} \left\{ \frac{1}{\beta-1} \ln (1-x_i^{1-\beta}) + \frac{\zeta}{\zeta+\eta} \cdot \frac{1}{\beta-1} \cdot I_B \right\}$ $+ \frac{1}{1+\zeta} \cdot \frac{\zeta}{\zeta+\eta} \left\{ \beta - 1 + \frac{\beta}{\beta-1} (I_A + I_B) \right\} \quad (5.31b)$
Conversion of $x_i$ to $\bar{x}$	
$\bar{x} = \frac{(\zeta K + \eta)x_i + \zeta(1-K)x_i^2}{(\zeta + \eta)(K + (1-K)x_i)} \quad (5.34a)$	$\bar{x} = \frac{\zeta x_i + \eta x_i^\beta}{\zeta + \eta} \quad (5.34b)$
Limiting Cases of the Analytical Solutions	
External fluid film mass transfer controlling ( $\zeta=0$ )	
$\theta_f - X_f = \frac{1}{1-K} \ln \bar{x} - \frac{K}{1-K} \ln (1-\bar{x}) + 1 \quad (5.36a)$	$\theta_f - X_f = 1 + \ln \bar{x} - \frac{\beta}{1-\beta} \ln \{1 - \bar{x}^{(1-\beta)/\beta}\} - \frac{\beta^2}{1-\beta} \cdot I_A \quad (5.36b)$
Intraparticle diffusion controlling ( $\zeta \rightarrow \infty$ )	
$\theta_s - X_s = \frac{1}{\eta} \left\{ \frac{K}{1-K} \ln \bar{x} - \frac{1}{1-K} \ln (1-\bar{x}) - 1 \right\} \quad (5.39a)$	$\theta_s - X_s = \frac{1}{\eta} \left\{ \frac{1}{\beta-1} \ln (1-\bar{x}^{1-\beta}) + \frac{1}{\beta-1} I_B \right\} \quad (5.39b)$

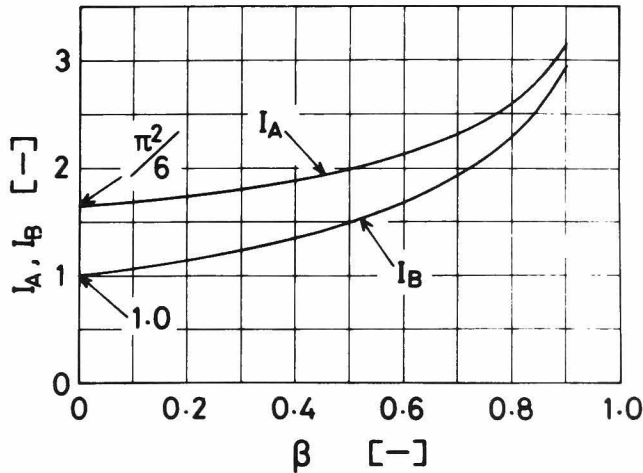


図 5.6  $I_A, I_B$  対  $\beta$  の線図



34b) を  $x_i$  について解き、式 (5.31a), (5.31b) から  $x_i$  を消去すればよい。

Langmuir 式の場合、 $x_i$  は次式によって解析的に  $\bar{x}$  で表わせる。<sup>19)</sup>

$$x_i = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (5.35)$$

ここで、 $a = \zeta(1-K)$ ,  $b = (\zeta K + \eta) - (\zeta + \eta)(1-K)\bar{x}$ ,  $c = -K(\zeta + \eta)\bar{x}$  である。ところが Freundlich 式の場合、式 (5.34b) から  $x_i$  を解析的に解くことはできず、試行法によらねばならない。

式 (5.31a), (5.31b) は、 $\zeta$  が 0 から  $\infty$  まで変化しても適用可能であるが、特に  $\zeta = 0$ ,  $\zeta \rightarrow \infty$  の場合はより簡単な式で表わせる。

$\zeta = 0$  とは、粒子外部境界膜の物質移動が律速であることを意味する。 $\zeta = 0$  とすると、式 (5.31a) の右辺第 2 項、式 (5.31b) の右辺第 2, 3 項は 0 となる。さらに式 (5.24) で  $\zeta = 0$  と置いた式を利用すると、表 5.2 中の式 (5.36a), (5.36b) が得られる。式 (5.36a) は Michaels<sup>23)</sup> によって提出された式に、また式 (5.36b) は、 $I_A$  に式 (5.32c) を採用すると Kirwan<sup>9)</sup> によって導かれた式にそれぞれ一致する。なお  $\theta$ ,  $X$  は式 (5.13a), (5.14a) で  $\zeta = 0$  と置いて得られる無次元の時間と吸着塔長さで、次の式で表わされる。

$$\theta = k_f a_v \left( t - \frac{\varepsilon_b}{u} z \right) / \rho_b \gamma \quad (5.37)$$

$$X = k_f a_v (z/u) \quad (5.38)$$

一方、 $\zeta \rightarrow \infty$  の場合は粒子内拡散が律速の場合であり、式 (5.31a), (5.31b) で  $\zeta \rightarrow \infty$  とすると、表 5.2 中の式 (5.39a), (5.39b) が得られる。 $\theta_s$ ,  $X_s$  は式 (5.13b), (5.14b) で  $\zeta \rightarrow \infty$  とすれば得られ、次式で表わせる。

$$\theta_s = k_s a_v \left( t - \frac{\varepsilon_b}{u} z \right) / \rho_b \quad (5.40)$$

$$X_s = k_s a_v \gamma (z/u) \quad (5.41)$$

図 5.7 に一例として、 $K = 0.2$  の場合と  $\beta = 0.2$  の場合について式 (5.31a) と (5.31b) によって計算した破過曲線を示す。また図 5.8a, 5.8b には、CP-S, CP-P 法によって計算された破過曲線と本解析解によって計算された破過曲線の比較を示す。本解析解 (CP-LDF 法) によって計算された破過曲線は、CP-P, CP-S 法によって計算された破過曲線のはば中間に位置するが、 $\bar{C}/C_0$  が大きくなると CP-S 法による計算結果に近づいてくる。したがって、どちらかと言えば、

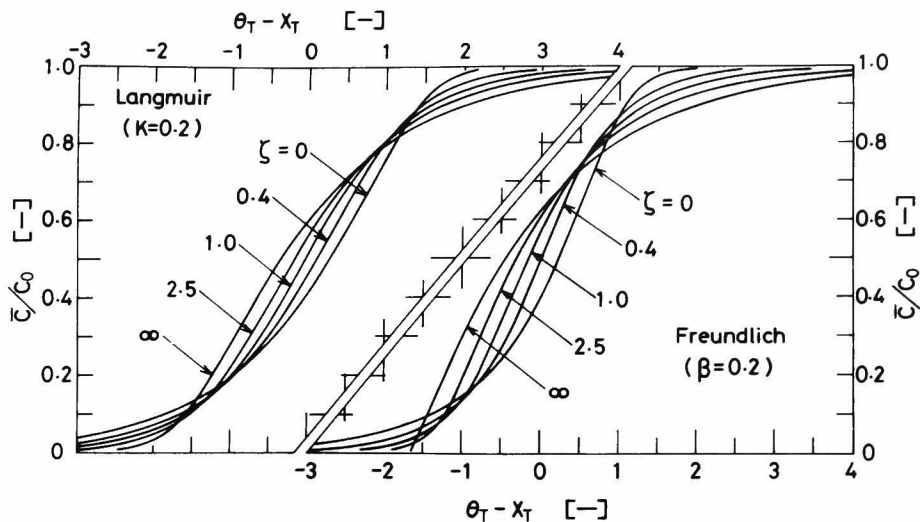


図 5.7 解析解 (CP-LDF 法) で計算した理論破過曲線の例

CP-LDF 法による計算値は CP-S 法による計算値に近い。これは、線型推進力 (LDF) の近似が表面拡散に対する近似として導かれているからである。しかし、図 5.8a, 5.8b から判断すると、CP-LDF 法を CP-P 法に対する近似として使用することも可能と考えられる。

Appendix 5.2 に CP-LDF 法で破過曲線を計算した具体例を示している。

### 5.3.3 破過時間の簡便決定法

破過曲線の概形を知るには CP-LDF 法が簡単であるが、破過時間  $t_B$  のみをさらに簡単に決定したい場合がある。ここでは、破過濃度  $C_B = 0.1 C_0$ 、終末濃度  $C_E = 0.9 C_0$  の場合について、 $t_B$  を簡単に推定する方法を導出する。

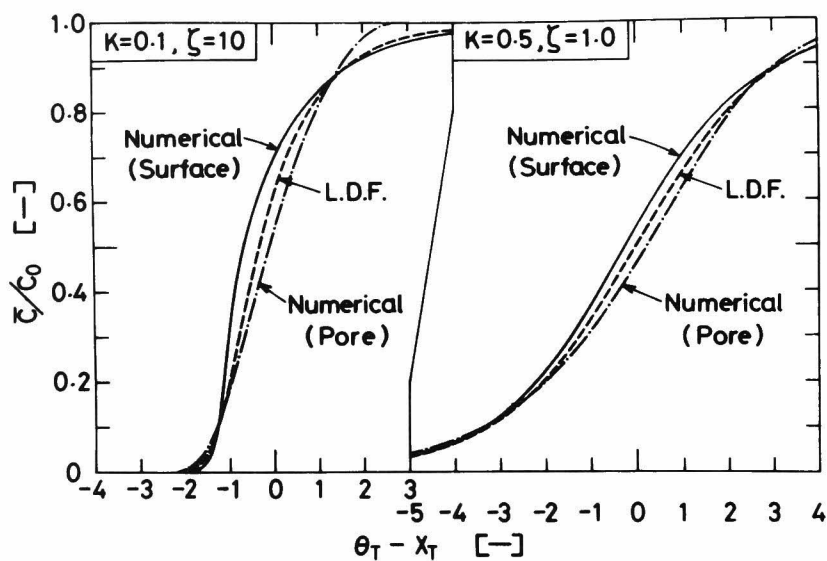
総括の物質移動係数  $K_f$  を用いると、吸着速度は次のように書ける。

$$\rho_b \frac{d\bar{q}}{dt} = K_f a_v (\bar{C} - C^*) \quad (5.42)$$

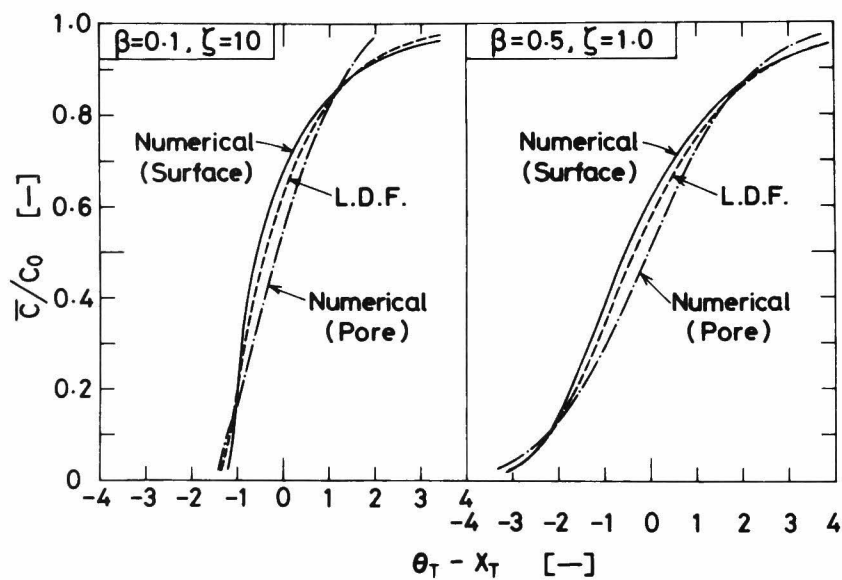
ここで  $C^*$  は  $\bar{q}$  と平衡にある濃度である。上式を破過点と終末点の間で積分すると次式が得られる。

$$t_E - t_B = \frac{\rho_b \gamma}{K_f a_v} \int_{x_B}^{x_E} \frac{d\bar{x}}{\bar{x} - x^*} \quad (5.43)$$

ただし、 $K_f a_v$  は  $\bar{C}$  の値とともに変化するので、 $C_B$  と  $C_E$  の間の平均値として



(a) Langmuir 式



(b) Freundlich 式

図 5.8 解析解 (CP-LDF 法) と数値解法 (CP-P, CP-S 法) で計算した破過曲線の比較

$\overline{K_f a_v}$  が用いられている。

吸着帯の長さ  $z_a$  と, Michaels<sup>23)</sup> によって導入された吸着帯の残存吸着容量分率  $f$  を用いると, 破過時間  $t_B$  は次のように書ける。

$$t_B = (z - fz_a)/v_a \quad (5.44)$$

$v_a$  は式 (5.15) より次式で表わせる。

$$v_a = u/(\epsilon_b + \rho_b \gamma) \quad (5.45)$$

また  $z_a$  は次のように書ける。

$$z_a = v_a(t_E - t_B) \quad (5.46)$$

式 (5.43), (5.45), (5.46) を式 (5.44) に代入して整理すると, 最終的に  $t_B$  は次式で表わせる。

$$t_B = \frac{\epsilon_b}{u} z + \frac{\rho_b \gamma}{u} \left\{ z - f \frac{u}{\overline{K_f a_v}} \int_{x_B}^{x_E} \frac{d\bar{x}}{\bar{x} - x^*} \right\} \quad (5.47)$$

上式の積分項は移動単位数  $N_{of}$  であり, 次式で与えられる。

(a) Langmuir:

$$N_{of} = \frac{1}{1-K} \ln \frac{x_E}{x_B} - \frac{K}{1-K} \ln \frac{1-x_E}{1-x_B} \quad (5.48)$$

(b) Freundlich:

$$N_{of} = \ln \frac{x_E}{x_B} + \frac{\beta}{1-\beta} \ln \frac{1-x_B^{(1-\beta)/\beta}}{1-x_E^{(1-\beta)/\beta}} \quad (5.49)$$

したがって,  $\overline{K_f a_v}$  と  $f$  をあらかじめ種々の操作条件に対して決定しておけば,  $t_B$  が非常に簡単に計算できる。

$\overline{K_f a_v}$  は次のようにして決定できる。式 (5.21) を  $t_B$  と  $t_E$  の間で積分すると次の式が得られる。

$$t_E - t_B = \frac{\rho_b \gamma}{\overline{K_f a_v}} \int_{x_B}^{x_E} \frac{d\bar{x}}{\bar{x} - x_i} \quad (5.50)$$

上式を式 (5.43) で辺々除すと次式が得られる。

$$\Psi = \frac{\overline{K_f a_v}}{k_f a_v} = \frac{\int_{x_B}^{x_E} \frac{d\bar{x}}{\bar{x} - x^*}}{\int_{x_B}^{x_E} \frac{d\bar{x}}{\bar{x} - x_i}} \quad (5.51)$$

この式の右辺の定積分の計算は、図 5.5 あるいは式 (5.24) の関係を利用して実行できる。Langmuir 式に対しては、すでに Hiester<sup>18)</sup>、河添<sup>19)</sup>によって  $\psi$  と  $K$ 、 $\zeta$  の関係が示されている。図 5.9 に Freundlich 式に対する  $\psi$  と  $\beta$ 、 $\zeta$  の関係を示している。 $\beta$ 、 $\zeta$ 、 $\eta$  と  $k_f a_v$  が与えられると、この図からただちに  $\overline{K_f a_v}$  が決定できる。

$f$  は、式 (5.22) を積分して得られる  $t$  と  $\bar{x}$  の関係式

$$t = t_B + \frac{\rho_b \gamma}{k_f a_v} \int_{x_B}^{\bar{x}} \frac{d\bar{x}}{\bar{x} - x_i} \quad (5.52)$$

を総括の物質収支式 (5.29) に代入して決定した。図 5.10 に  $f$  と  $\beta$ 、 $\zeta$  の関係を示している。

Freundlich 式の場合は式 (5.47)、(5.49)、ならびに図 5.9、5.10 を用いると、ただちに  $t_B$  が計算できる。Langmuir 式に対しては  $f$  の図表が与えられていないので、近似的には  $f = 0.5$  として式 (5.47) から  $t_B$  が計算できる。しかし Langmuir 式の場合、 $\bar{x}$  と  $(\theta_T - X_T)$  の直接的な関係が式 (5.31a)、(5.35) から得られるので、式 (5.47) によらずとも簡単にかつ精度良く  $t_B$  を計算できる。

逆に、実測した破過曲線から粒内拡散係数を推定したい場合には  $\psi$  の図表が非常に役に立つ。Freundlich 式を例にとって考えると、ある実験条件に対して  $t_B$  と  $t_E$  を実測すると式 (5.43) と式 (5.49) より  $\overline{K_f a_v}$  が得られる。 $k_f$  の値は相関式を用いて推算できるので  $\psi$  が計算できる。そうすると図 5.9 の横軸から  $k_s a_v$  の値がわかるので、式 (5.12a) から  $D_s$  が、式 (5.12b) から  $D_p$  が推定できる。

簡便法によって破過時間を計算する具体例を Appendix 5.3 に示した。

#### 5.3.4 定形濃度分布成立に必要な吸着塔長さの決定

定形濃度分布の近似を採用して導出された設計法を適用するには、定形濃度分布が成立するのに必要な条件をあらかじめ明らかにしておく必要がある。図 5.2 に示したように、吸着塔の長さが大きくなると NCP-S 法と CP-S 法によって計算した破過曲線は一致し、定形濃度分布が成立するのがわかる。したがって、NCP-S 法によっていくつかの層高に対して破過曲線を計算しておき、それらを CP-S

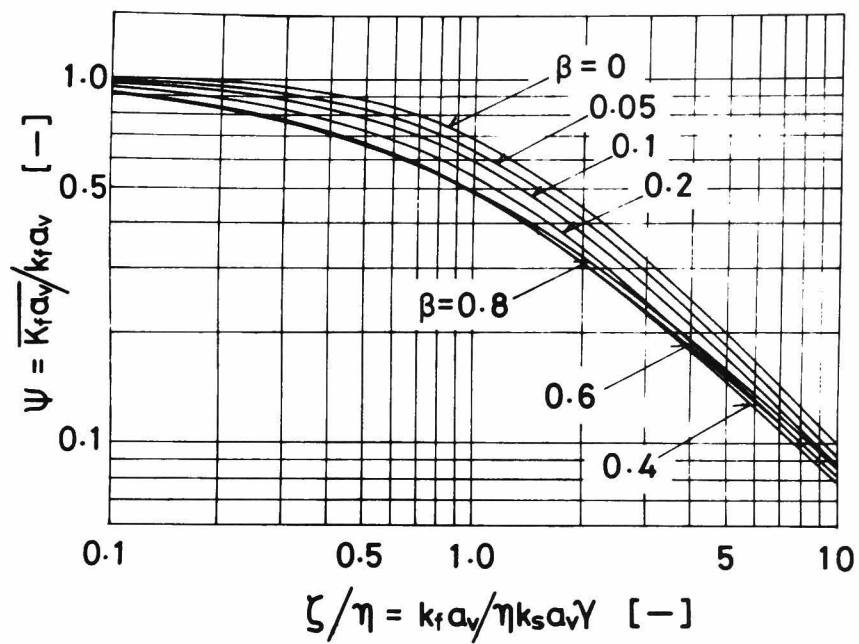


図 5.9 Freundlich 式に対する  $\psi$  と  $\zeta/\eta$  の関係

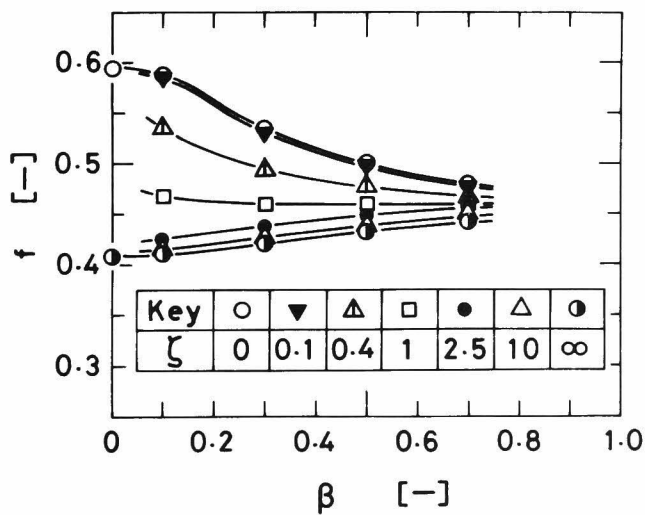


図 5.10 Freundlich 式に対する残存吸着容量分率  $f$  と  $\beta$  の関係

法で計算した破過曲線と比較して、両方法による破過曲線の形状が初めて一致する層高を見い出せばそれが定形濃度分布が成立するに必要な最小吸着塔長さとなる。しかしながら、両設計法によって計算した破過曲線が厳密に一致する吸着塔長を見い出すのは困難なので、次の条件が満たされる吸着塔長さで定形濃度分布が成立するとした。

$$\frac{(\theta_{TE} - \theta_{TB})_{NCP}}{(\theta_{TE} - \theta_{TB})_{CP}} > 0.9 \quad (5.53)$$

$\theta_{TE}$ ,  $\theta_{TB}$  は、ある吸着塔長において  $\bar{C}/C_0$  が 0.1, 0.9 になる無次元の時間である。CP-S 法から得られる  $(\theta_{TE} - \theta_{TB})$  は当然吸着塔長によらず一定であるが、NCP-S 法より得られる  $(\theta_{TE} - \theta_{TB})_{NCP}$  の値は吸着塔長の増大につれて増加し、やがて  $(\theta_{TE} - \theta_{TB})_{CP}$  に一致する。したがって、ある吸着塔長さ以上になると、(5.53) 式が満足される。このようにして決定された最小吸着塔長さ  $z_{min}$  を無次元化して図 5.11 に示している。また図 5.12 には、CP-S 法で決定された吸着帯の長さ  $z_a$  を無次元化して示している。

$z_{min}$  と  $z_a$  の関係を両図を用いて検討してみる。 $\beta > 0.5$  では、予想されたように  $z_{min} > z_a$  であり、 $\beta > 0.7$  では  $z_{min}$  は  $z_a$  の 2 倍にも達する。ところが、非常に好ましい平衡関係の  $\beta < 0.3$  の範囲では、意外にも  $z_{min}$  は  $z_a$  より小さかった。このことは、 $\beta < 0.3$  では吸着帯の長さよりも短い吸着塔長で定形濃度分布が成立していると思し得ることを示している。多くの有機物の活性炭による吸着では  $\beta$  が 0.3 より大きくなるのは希であるので、定形濃度分布は比較的短い吸着塔長で成立すると予想される。

## 5.4 実 験

### 5.4.1 吸着平衡関係と粒内拡散係数

前章で述べた方法によって DBS と p-ニトロフェノール水溶液の CAL 活性炭に対する吸着平衡関係と粒内拡散係数を決定した。ここでは、平衡関係を決定するのに微粉炭ではなく、破過曲線の測定に用いた活性炭と同程度の粒径 ( $R=0.0322\text{cm}$ ) の粒子を用いている。決定された平衡関係は、次のようにいずれも Freundlich 式で表現できた。

$$\text{DBS:} \quad q = 178C^{0.113} \quad (5.54)$$

$$\text{p-nitrophenol:} \quad q = 172C^{0.147} \quad (5.55)$$

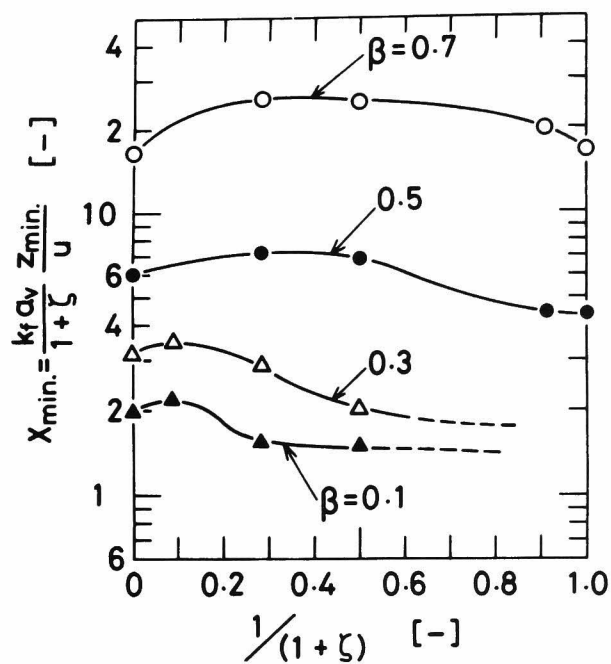


図 5.11 定形濃度分布成立に必要な最小吸着塔長さ

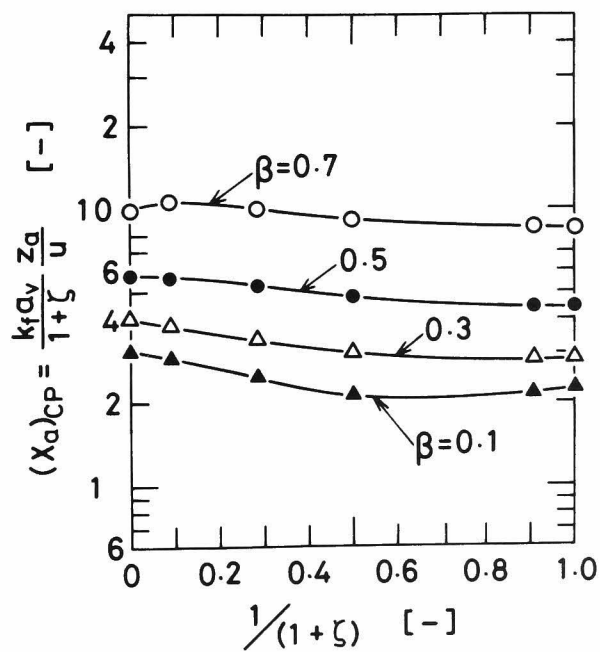


図 5.12 定形濃度分布が成立する場合の吸着塔長さ



ただし、 $C$ は $\text{mg}/\ell$ 、 $q$ は $\text{mg}/\text{g}$ の単位で表わされている。

粒内拡散係数は、破過時間の測定に用いた活性炭粒径、液濃度がそれぞれのrunで異なるため、それぞれのrunに対応する粒径と濃度で吸着速度実験を行い決定した。

#### 5.4.2 破過曲線の測定

破過曲線の測定に用いた吸着塔はガラス製の二重管である。環状部には $30.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の水を循環させて、内管に充填した活性炭層の温度を均一に保つようにしている。一本の吸着塔の長さは30 cm程度で、約25 cmの高さに活性炭を充填できる。内管の内径は20.0 mmである、run 1と9では、内径が10.5 mmで、約5 cmあるいは10 cmの高さに活性炭を充填できる吸着塔を用いた。これらの吸着塔を2本、あるいは4本直列に接続して実験を行った。

充填する活性炭は絶乾重量を測定した後、水に浸し真空デシケータ中に一昼夜放置したものである。活性炭層の上と下は、磁器製の多孔板にステンレス製の金網を巻きつけた支持板で固定した。

DBS水溶液については、活性炭の粒径を三種類 ( $R = 0.0455, 0.0322, 0.0175 \text{ cm}$ )、入口濃度を3通り ( $C_0 \approx 100, 150, 200 \text{ mg}/\ell$ )、通液速度を2通り ( $u = 0.0322, 0.0478 \text{ cm}/\text{sec}$ ) に変化させて破過曲線を実測し、実験条件の影響について検討した。p-ニトロフェノール水溶液については、粒内拡散係数が大きい場合破過曲線がどのような形状になるかを検討するために2通りの実験を行った。

出口濃度の測定は次のように行った。各吸着塔の出口に注射針を挿し込んでおき、適当な時間毎に液本体の流れを乱さないように注意して約10 mlの液を採取する。適当に希釈した後、DBSについては225 nm、p-ニトロフェノールについては347 nmの波長を利用し、分光光度計で濃度を決定した。

実験条件と、第4章で述べた方法に従って回分実験で決定された各runに対応する $D_p$ 、 $D_s$ の値を表5.3に示す。Carberryの式<sup>3)</sup>で推算した $k_f$ と、 $D_p$ 、 $D_s$ を用いて決定した $k_f$ の値も表5.3に示されている。

### 5.5 計算結果と実測値の比較および考察

#### 5.5.1 定形濃度分布近似の妥当性について

Run 1において、短かい吸着塔を用いて定形濃度分布が形成されて行く様子を

Table 5.3 Experimental conditions and results

Run	$z$ [cm]	$R$ [cm]	$u$ [cm/ sec]	$C_0$ [mg/l]	$\rho_b$ [cm <sup>3</sup> /g]	$D_s \times 10^{10}$ [cm <sup>2</sup> /sec]	$D_p \times 10^7$ [cm <sup>2</sup> /sec]	$q_0/q_0$ [—]	$z_{min.}$ [cm]	$\zeta$ [—]	$t_R$ [hr] exp.	$t_R$ [hr] CP-S	$t_R$ [hr] CP-P	predicted by CP-P	LDF
1 <sup>a</sup>	5.0 15.0 25.0	0.0322	0.0232	145	0.40 0.39 0.39	2.4	4.3	0.84 0.92 0.94	23	9.3	— 82.0 158	— 71.0 <sup>c</sup> 156	— — 143	— — 148	—
2	24.8 49.7 74.9 99.9	0.0455	0.0237	147	0.41 0.41 0.41 0.41	2.9	4.8	0.97 0.90 0.94 0.97	37	9.5	110 318 575 826	115 <sup>e</sup> 346 606 861	— 312 572 828	— 333 594 848	—
3	25.0 50.0	0.0322	0.0244	149	0.40 0.40	2.4	4.3	0.90 0.96	24	9.7	146 384	140 376	129 365	134 372	—
4	25.0 49.5	0.0175	0.0239	147	0.36 0.37	2.0	3.3	0.98 0.99	9.0	8.1	184 404	191 417	183 409	188 414	—
5	23.5 48.0	0.0322	0.0239	198	0.41 0.40	2.9	3.8	0.97 0.97	24	10	125 294	104 290	90.3 276	96.8 282	—
6	25.1 50.1	0.0322	0.0239	99.2	0.39 0.39	2.1	5.2	1.00 0.99	19	7.6	226 548	227 567	209 549	219 559	—
7	24.4 48.9	0.0322	0.0478	142	0.41 0.41	2.4	4.3	0.83 0.88	43	13	56.0 155	54.0 <sup>c</sup> 160	— 144	— 149	—
8 <sup>b</sup>	24.9 49.9	0.0322	0.0234	149	0.40 0.40	220	—	0.94 0.94	1.3	0.14	253 519	275 557	— —	274 556	—
9 <sup>a, c</sup>	24.6 49.6	0.0322	0.0428	49.5	0.41 0.40	140	—	0.98 0.95	1.6	0.12	374 750	385 787	— —	384 786	—

<sup>a</sup> A column of 10.5 mm I. D. was used. <sup>b</sup> The adsorbate was *p*-nitrophenol. <sup>c</sup> The value was predicted by NCP-S.

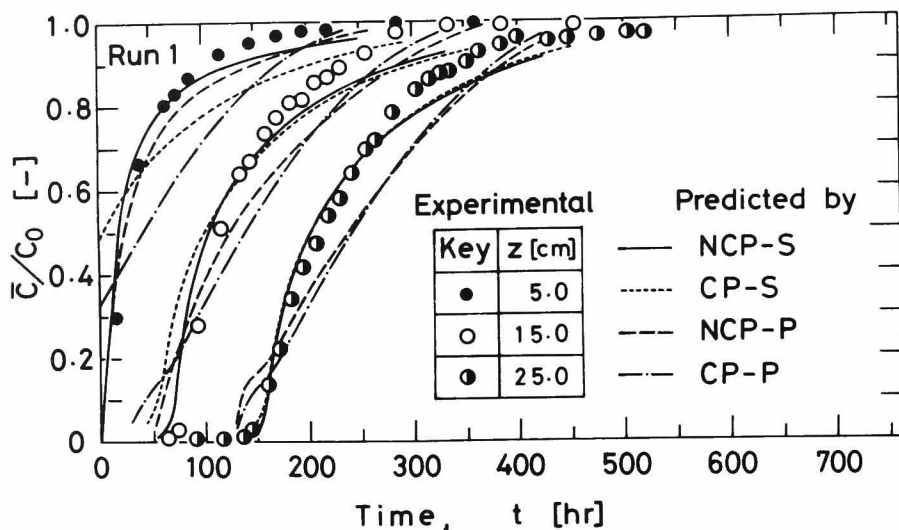


図 5.13 実測破過曲線と各設計法で計算した破過曲線の比較

検討した。図 5.13 に、活性炭層高 5.0, 15.0, 25.0 cm の点で測定された破過曲線と、NCP-S 法（実線）と CP-S 法（点線）によって計算された破過曲線を示す。NCP-S 法による計算線と実測値を比較すると、いずれの層高においても、 $\bar{C}/C_0 < 0.8$  の範囲では両者は良好な一致を示す。したがって、いずれの層高でも NCP-S 法を適用できると考えられる。CP-S 法による計算線は、 $z = 5.0$  cm では実測値とはまったく一致しないが、 $z$  が大きくなるにつれて両者の一致は良くなり、 $z = 25.0$  cm になると、 $\bar{C}/C_0 < 0.8$  の範囲では両者は良好な一致を示す。したがって、 $z = 25.0$  cm では定形濃度分布が成立していると予想される。一方、図 5.11 より定形濃度分布成立に必要な吸着塔長  $z_{\min}$  を算出したところ、23 cm であった。このように、図 5.11 によって定形濃度分布が成立しているか否かの判定が可能である。

すべての run について図 5.11 より  $z_{\min}$  の値を算出し、表 5.3 に示している。 $z_{\min}$  は、活性炭の粒子径、通液速度が大きくなるにつれて増大するが、本実験範囲では入口濃度の影響は小さい。ほとんどの run で定形濃度分布が成立しているが、run 2 の第 1 塔（ $z = 24.8$  cm）と run 7 の第 1 塔（ $z = 24.4$  cm）では成立していない。これは、run 2 では一番大きな粒径が、run 7 では大きい方の通液速度が採用されているためである。p-ニトロフェノールが吸着質である run 8 と run 9 では、粒内拡散係数  $D_s$  が大きくて小さいために  $z_{\min}$  は非常に小さい。

### 5.5.2 粒内拡散と境膜物質移動

回分吸着実験から得られた粒内拡散係数の値が表 5.3 に示されている。前章で述べた手順に従って細孔拡散，表面拡散のいずれが支配的かを判定したところ，DBS については，すでに述べたようにいずれが支配的かは判定できなかった。そこで表 5.3 中には  $D_p$ ， $D_s$  の値が示されている。一方，p-ニトロフェノールについては明らかに表面拡散が支配的と考えられたので， $D_s$  のみが示されている。

図 5.13 には NCP-P 法（破線），CP-P 法（一点鎖線）によって計算された破過曲線も示されている。 $z = 25.0$  cm で両設計法による計算線はほぼ一致し，細孔拡散支配とした設計法でも定形濃度分布が成立しているのがわかる。しかし，いずれの吸着塔長でも計算線と実測値の一致は良好ではない。したがって，回分吸着ではいずれの拡散が支配的かは判定できなかったが，本章における検討から判断して，DBS 水溶液についても表面拡散が支配的であると考えられる。

粒内拡散と粒子外部境膜の物質移動のいずれが律速であるかは  $\zeta$  の値によって判定できる。 $\zeta$  が 10 以上であるとほぼ粒内拡散が律速，0.1 以下であると境膜物質移動が律速として良いが， $0.1 < \zeta < 10$  の範囲では両者を考えねばならない。表 5.3 に示した  $\zeta$  の値は，DBS については 7.6 ～ 13 の範囲，p-ニトロフェノールについては 0.12 と 0.14 である。したがって DBS については粒内拡散が律速か律速に近い領域，p-ニトロフェノールについてはほぼ粒子外境膜の物質移動が律速の領域である。

### 5.5.3 破過曲線に及ぼす実験条件の影響

種々の実験条件下で得られた破過曲線が，本章で導出した設計法によって推定できるかどうかを検討した。

DBS，p-ニトロフェノール両水溶液とも表面拡散が支配的であることがわかったので，設計法としては CP-S 法と CP-LDF 法を採用した。

破過曲線に影響を与える因子は，大きく分けて操作条件と平衡関係である。式 (5.47) からわかるように，破過曲線の形状は主として  $\overline{K_f a_v}$ ，すなわち  $k_f$ ， $R$ ， $D_s$  の値で決まり，破過曲線の移動速度は吸着係数  $r (= q_0/C_0)$ ，すなわち平衡関係によって決まる。破過曲線を推定するときには，あらかじめ決定した平衡関係から得られる  $q_0$  の値を用いるが，実測した破過曲線を積分しても  $q_0$  が得られる。この値を  $q'_0$  として， $q'_0$  と平衡関係から得られる  $q_0$  の比をすべての run について表 5.3 に示している。この比の値が大きく 1 からはずれると，実測した破過曲線

と推定した破過曲線が時間方向にずれることになる。

(粒子径の影響) 図 5.14 に、他の実験条件はほぼ同じで粒子径のみが異なる条件下で得られた破過曲線を示す。実測値と CP-S, CD-LDF 法によって推定された破過曲線の形状は非常に良く一致しているが、run 2 では推定された破過曲線の方が若干時間の大きい方向へずれる。これは、表 5.3 に示した  $q_0'/q_0$  が 0.90 であることから予想された結果である。

(入口濃度の影響) 図 5.15 に、入口濃度  $C_0$  を 3 通りに変化させて実測した破過曲線と推定された破過曲線の比較を示す。この場合、両破過曲線の一致は非常に良好である。 $q_0'/q_0$  の値も 0.97 ~ 0.99 でほぼ 1 に等しい。

(通液速度の影響) 図 5.16 には、通液速度  $u$  を 2 通り変化させて実測した破過曲線と推定された破過曲線を比較している。 $u$  の大きい run 7 では、 $\bar{C}/C_0$  の大きい部分で実測値と推定破過曲線ははずれてくる。これは、 $q_0'/q_0$  が 0.88 と小さいことから予想された結果である。

(吸着質の影響) 図 5.17 に、p- ニトロフェノール水溶液について実測した破過曲線と、CP-S, CP-LDF 法で推定された破過曲線を示す。p- ニトロフェノールの破過曲線は、DBS に比較してはるかに起ち上がりが急である。これは p- ニトロフェノールの  $k_f$ ,  $D_s$  の値が大きいからである。起ち上がりが急であるにもかかわらず実測値と推定破過曲線はまづまづの一致を示している。

#### 5.5.4 破過時間

実用上は破過時間のみを知れば良い場合が多いので、表 5.3 には  $C_B = 0.1 C_0$  として実測した破過時間  $t_B$  と、CP-S, CP-P, CP-LDF 法によって推定された  $t_B$  が示されている。いずれの方法で推定された  $t_B$  も実測した  $t_B$  とまづまづの一致を示している。細孔拡散支配を仮定した設計法で推定された破過曲線の形状と実測した破過曲線の形状は異なっていたが、 $t_B$  のみを推定する場合には、細孔拡散支配、表面拡散支配を仮定した設計法のいずれによっても大差はないことになる。これは、図 5.8a, 5.8b に示したように、CP-S, CP-P, CP-LDF 法によって計算された破過曲線が  $\bar{C}/C_0 \cong 0.1$  で交叉したことより予想された結果である。

#### 5.5.5 文献値との比較

緒言で述べたように、Freundlich 式が成立する系において破過曲線を測定した

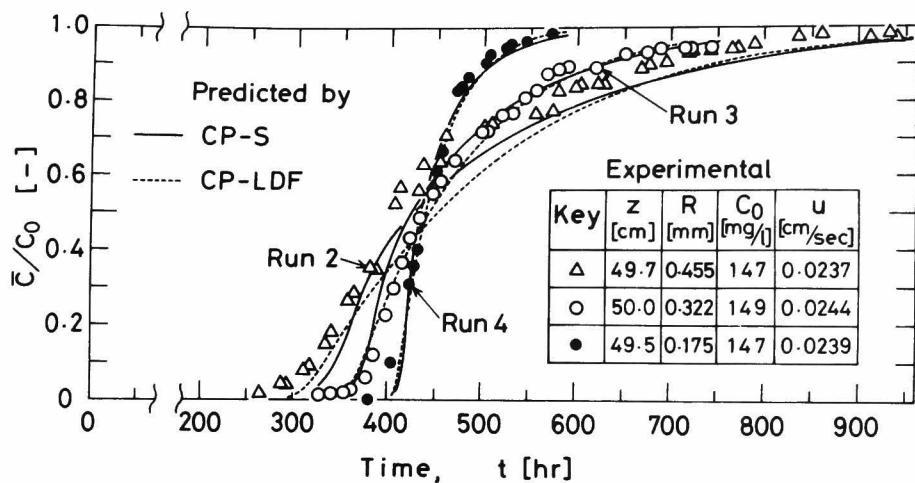


図 5.14 粒子径が破過曲線に及ぼす影響

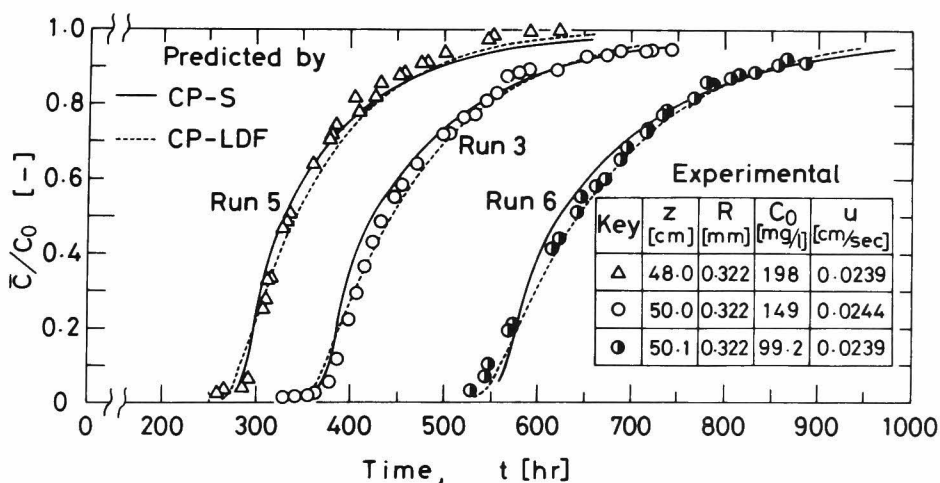


図 5.15 入口濃度が破過曲線に及ぼす影響

例は見当たらないが、Langmuir 式が成立する系では若干の実験データが報告されている。そのデータに本章で提出した設計法を適用し、設計法の妥当性を検討してみる。

図 5.18 は、河添<sup>21)</sup>が安息香酸水溶液を用いて測定した破過曲線を示している。図中の実線は、河添が NCP-S 法で計算した破過曲線である。計算には定形濃度分布が成立する塔長で測定した破過曲線を解析して得られる  $D_s$  を用いているので、

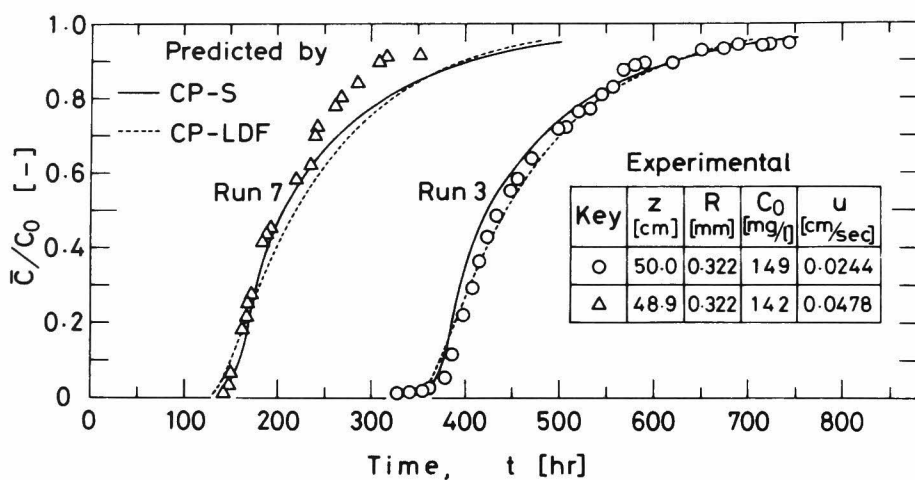


図 5.16 流速が破過曲線に及ぼす影響

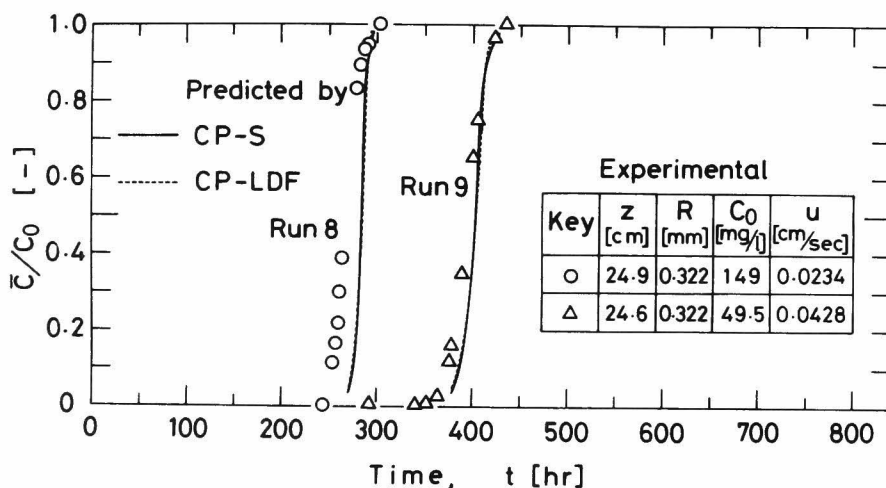


図 5.17 p-ニトロフェノール水溶液に対する破過曲線

計算線と実測値は非常に良く一致している。点線は、本章で提出したCP-LDF法（解析解）で計算した破過曲線である。（但し、充填密度  $\rho_b$  の値が与えられていないので、 $\rho_b = 0.43 \text{ g/cm}^3$  と仮定して計算を行った。）CP-LDF法による計算は非常に簡単であるにもかかわらず、計算値は実測値とかなり良く一致している。この結果からも本章で提出したCP-LDF法が非常に有効な方法であることがわかる。

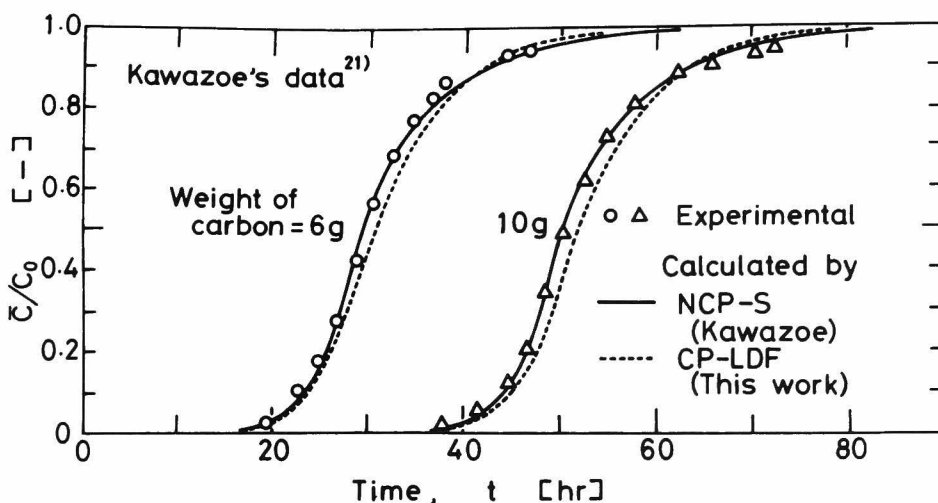


図 5.18 河添の実測値と CP-LDF 法による計算線の比較  
(安息香酸-CAL 系)

( 粒径 = 0.0986 cm, 吸着塔内径 = 0.81 cm, 通液速度 = 480 cc/hr )  
 $C_0 = 100 \text{ mg/l}$ ,  $k_f a_v = 0.119 \text{ sec}^{-1}$ ,  $D_s = 8.55 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$   
 $\zeta = 2.03$ , Langmuir 式の分離係数  $K = 0.0613$

## 結 言

- (1) Freundlich 式が成立する場合に定形濃度分布を仮定しないで破過曲線を計算する方法を，細孔拡散支配 (NCP-P 法) あるいは表面拡散支配 (NCP-S 法) を仮定して導出した。
- (2) 定形濃度分布の近似を採用して破過曲線を計算する三つの方法を提出した。粒内拡散として細孔拡散支配 (CP-P 法)，表面拡散支配 (CP-S 法) を仮定した方法と，線型推進力 (CP-LDF 法) の近似を用いた設計法である。CP-LDF 法は Freundlich 式と Langmuir 式に対して導かれたものであり，この方法によって解析解によって破過曲線を計算できる。さらに，破過時間のみを推定するのに非常に便利な方法を提出した。従来，吸着平衡関係が非線型の場合について破過曲線を計算する解析解は提出されていなかった。しかし，本章では粒子の表面濃度を従属変数に採用することによって解析解を得ることができた。
- (3) Freundlich 式について NCP-S 法と CP-S 法によって計算した破過曲線を比較して，定形濃度分布が成立するために必要な吸着塔長さを決定する図表を提出した。この図表の有効性は実験的に検証された。
- (4) DBS 水溶液，p- ニトロフェノール水溶液と CAL 活性炭を用いて種々の実験



条件下で測定した破過曲線と，提出した設計法で推定された破過曲線を比較したところ，表面拡散支配とした設計法で推定された破過曲線と実測値は良好な一致を示した。一方， $C_B = 0.1 C_0$  と置くと破過時間はいずれの方法によって推定しても実測値と良好な一致を示した。

#### 〔 Appendix 5.1 〕 NCP 法の数値計算の手順

NCP-S 法を例にとって数値計算の手順を説明する。

基礎方程式 (5.1), (5.3)，および境界条件を表わす式 (5.6), (5.8) を無次元化すると次の式が得られる。

$$\circ \text{吸着塔内：} \quad \frac{\partial \bar{x}}{\partial X} + (\bar{x} - x_i) = 0 \quad (5A.1)$$

$$\circ \text{粒子内：} \quad 15\zeta \frac{\partial y}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial y}{\partial \xi} \quad (5A.2)$$

$$\circ \text{境界条件：} \quad 5\zeta (\bar{x} - x_i) = \frac{\partial y}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} \quad (5A.3)$$

$$\bar{x} = 1 ; \quad \theta > 0, \quad X = 0 \quad (5A.4)$$

$\bar{x}$  に対する初期条件は，式 (5A.1) で  $x_i = 0$  と置いて得られる次の式を用いて決められる。

$$\frac{d\bar{x}}{dX} \Big|_{\theta=0} = -\bar{x} \quad (5A.5)$$

この式を  $X = 0$  で  $\bar{x} = 1$  の初期条件で解くと次式が得られる。

$$\bar{x} = e^{-X} ; \quad \theta = 0, \quad X > 0 \quad (5A.6)$$

式 (5A.1), (5A.2) を差分化するために図 5A.1 に示すような格子を形成し，次のように添字，刻み幅を決める。

◦ 粒子半径方向：添字  $m = 0, 1, 2, \dots, M$ ，刻み幅は  $\Delta \xi$ 。ここでは  $M=10$ ，すなわち  $\Delta \xi = 0.1$  とした。

◦  $X$  方 向：添字  $n = 0, 1, 2, \dots$ ，刻み幅  $\Delta X = 0.5$  とした。

◦  $\theta$  方 向：刻み幅は  $\Delta \theta$  で，肩付きの+で  $\Delta \theta$  時間が進んでいることを示す。 $\Delta \theta = 0.05 \sim 0.1$  程度の値を採用した。

$X = X, \quad \theta = \theta + \frac{\Delta \theta}{2}$  における差分化は次の式に従うものとする。

$$\frac{\partial \bar{x}}{\partial X} = \frac{1}{2} \left( \frac{\bar{x}_n^+ - \bar{x}_{n-1}^+}{\Delta X} + \frac{\bar{x}_{n+1} - \bar{x}_n}{\Delta X} \right) \quad (5A.7)$$

$$\bar{x} - x_i = \frac{1}{2}(\bar{x}_n^+ - x_{M,n}^+ + \bar{x}_n - x_{M,n}) \quad (5A.8)$$

$$\partial y / \partial \theta = (y_{m,n}^+ - y_{m,n}) / \Delta \theta \quad (5A.9)$$

$$\frac{\partial y}{\partial \xi} = \frac{1}{2} \left[ \frac{y_{m+1,n}^+ - y_{m-1,n}^+}{2\Delta \xi} + \frac{y_{m+1,n} - y_{m-1,n}}{2\Delta \xi} \right] \quad (5A.10)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} = \frac{1}{2} \left[ \frac{y_{m+1,n}^+ - 2y_{m,n}^+ + y_{m-1,n}^+}{\Delta \xi^2} + \frac{y_{m+1,n} - 2y_{m,n} + y_{m-1,n}}{\Delta \xi^2} \right] \quad (5A.11)$$

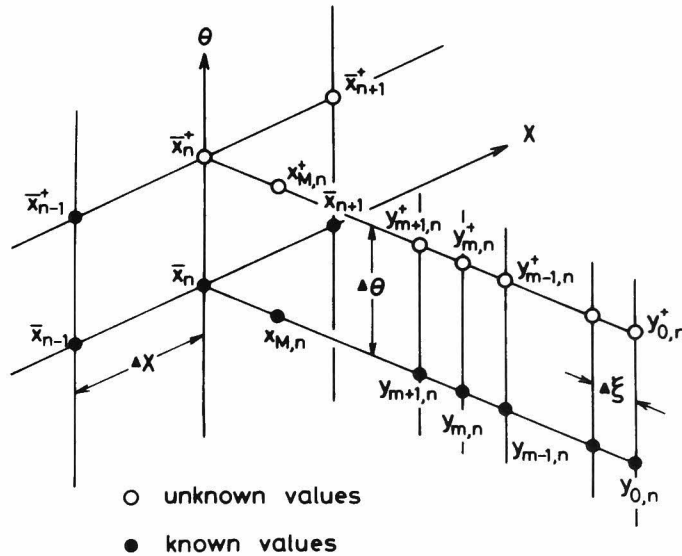


図 5A.1 数値計算の格子のとり方，ならびに添字に用いる記号

式 (5A.7) ~ (5A.11) を式 (5A.1) ~ (5A.3) に代入して整理すると一連の差分方程式が得られる。

$$(1 + \frac{\alpha}{5\zeta}) y_{0,n}^+ = \frac{\alpha}{5\zeta} y_{1,n}^+ + (1 - \frac{\alpha}{5\zeta}) y_{0,n} + \frac{\alpha}{5\zeta} y_{1,n} \quad (5A.12)$$

$$(1 + \frac{\alpha}{15\zeta}) y_{1,n}^+ - \frac{\alpha}{15\zeta} y_{2,n}^+ = (1 - \frac{\alpha}{15\zeta}) y_{1,n} + \frac{\alpha}{15\zeta} y_{2,n} \quad (5A.13)$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\alpha}{30\zeta} \left(1 - \frac{1}{m}\right) y_{m-1,n}^+ + \left(1 + \frac{\alpha}{15\zeta}\right) y_{m,n}^+ - \frac{\alpha}{30\zeta} \left(1 + \frac{1}{m}\right) y_{m+1,n}^+ \\
& = \frac{\alpha}{30\zeta} \left(1 - \frac{1}{m}\right) y_{m-1,n} + \left(1 - \frac{\alpha}{15\zeta}\right) y_{m,n} + \frac{\alpha}{30\zeta} \left(1 + \frac{1}{m}\right) y_{m+1,n}
\end{aligned} \quad (5A.14)$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{\alpha}{15\zeta} y_{M-1,n}^+ + \left(1 + \frac{\alpha}{15\zeta}\right) y_{M,n}^+ = \frac{\alpha}{15\zeta} y_{M-1,n} + \left(1 - \frac{\alpha}{15\zeta}\right) y_{M,n} \\
& - \frac{\Delta\theta(M+1)}{3\Delta X} \{ (\bar{x}_n^+ - \bar{x}_{n-1}^+) + (\bar{x}_{n+1} - \bar{x}_n) \} \quad (5A.15)
\end{aligned}$$

$$\bar{x}_n^+ = \frac{1}{1+\Delta X} \{ (1-\Delta X) \bar{x}_n - \bar{x}_{n+1} + \Delta X (x_{M,n}^+ + x_{M,n}) + \bar{x}_{n-1}^+ \} \quad (5A.16)$$

ただし、 $\alpha = \Delta\theta / \Delta\xi^2$  である。

計算は次の手順で進める。

- (1)  $x_{M,n}^{+(0)} = x_{M,n}$  と近似し、式(5A.16)から  $\bar{x}_n^{+(0)}$  を計算する。
- (2) 式(5A.13)～(5A.15)の右辺はすべて既知となり、三項方程式を解くと  $y_{1,n}^+ \sim y_{M,n}^+$  が得られる。 $y_{0,n}^+$  が必要な場合は式(5A.12)より計算できる。
- (3)  $x_{M,n}^{+(1)} = (y_{M,n}^+)^{1/\beta}$  の関係を用いて  $x_{M,n}^+$  の修正値が得られる。
- (4) 式(5A.16)より  $\bar{x}_n^{+(1)}$  が得られる。
- (5)  $|\bar{x}_n^{+(1)} - \bar{x}_n^{+(0)}| / \bar{x}_n^{+(1)} < \varepsilon$  か否かを判定する。ここでは、 $\varepsilon = 10^{-4}$  を用いた。
- (6) (5)が満たされない場合は、(1)～(5)の手順を(5)が満たされるまで繰り返す。
- (7) (5)が満たされると  $X = X + \Delta X$  について同様の計算を繰り返す。 $\bar{x}_n^+ < 10^{-10}$  になると  $\theta$  を  $\Delta\theta$  だけ進めて同様の計算を繰り返し行う。このようにして  $\bar{x}_n^+$  と  $X$ 、 $\theta$  の関係、すなわち破過曲線が得られる。

## 〔 Appendix 5.2 〕 解析解による破過曲線の計算例

吸着平衡関係が Langmuir 式で表わされる例として第1章に示した DBS 水溶液と MC を水蒸気賦活して得られた活性炭の系を選び、図 1.15 中の  $X_c = 0.596$  に対応する破過曲線を解析解によって計算する。

吸着平衡関係および粒内拡散係数は次のように与えられている。

$$q = \frac{35.7C}{1+0.139C}$$

$$D_s = 1.06 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

表 1.6 に示した操作条件と他の物性値をまとめて書いておく。

粒子半径 :  $R = 0.050 \text{ cm}$

吸着塔長 :  $z = 82.9 \text{ cm}$

入口濃度 :  $C_0 = 5.0 \text{ mg}/\ell$

液空塔速度 :  $u = 1.0 \text{ m}/\text{hr}$

充填密度 :  $\rho_b = 0.38 \text{ g}/\text{cm}^3$

固定層空隙率 :  $\epsilon_b = 0.42$

液粘度 :  $\mu = 8.0 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{cm} \cdot \text{sec}$

液密度 :  $\rho_f = 1.0 \text{ g}/\text{cm}^3$

DBS の分子拡散係数 :  $D_{AB} = 4.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$

### 計算法

(1) 液境膜容量係数,  $k_f a_v$ , の計算

まず, Carberry の式<sup>3)</sup>によって  $k_f$  を計算する。

$$\frac{k_f}{(u/\epsilon_b)} \left( \frac{\mu}{\rho_f D_{AB}} \right)^{2/3} = 1.15 \left( \frac{d_p u \rho_f}{\epsilon_b \mu} \right)^{-0.5} \quad (5A.16)$$

$$\circ \left( \frac{\mu}{\rho_f D_{AB}} \right)^{2/3} = \left\{ \frac{8.0 \times 10^{-3}}{(1.0)(4.8 \times 10^{-6})} \right\}^{2/3} = 141$$

$$\circ \left( \frac{d_p u \rho_f}{\epsilon_b \mu} \right)^{-0.5} = \left[ \frac{(2 \times 0.05)(100)(1.0)}{(0.42)(3.6 \times 10^3)(8.0 \times 10^{-3})} \right]^{-0.5}$$

$$= (0.8267)^{-0.5} = 1.10$$

$$\therefore k_f = \frac{(1.15)(1.10)(1.0)}{(141)(0.42)(3.6 \times 10^3)} = 5.93 \times 10^{-4} \text{ cm}/\text{sec}$$

固定層における粒子の比表面積  $a_v$  は粒子を球型と仮定して

$$a_v = \frac{3(1-\epsilon_b)}{R} = \frac{3(1-0.42)}{0.050} = 34.8 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

$$\therefore k_f a_v = (5.93 \times 10^{-4})(34.8) = 2.06 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1} = 74.16 \text{ hr}^{-1}$$

(2) 粒子内物質移動に関する容量係数,  $k_s a_v r$  の計算

$k_s a_v$  の定義式 (5.12a) より

$$k_{s,v} = \frac{15D_s}{R^2 \rho_b} = \frac{(15)(1.06 \times 10^{-9})}{0.05^2} (0.38) = 2.42 \times 10^{-6} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3 \text{sec}}$$

平衡関係より

$$\gamma = q_0/C_0 = \frac{35.7}{1+0.139(50)} = 4.49 \text{ g/g} = 4.49 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\therefore k_{s,v} \gamma = (2.42 \times 10^{-6})(4.49 \times 10^3) = 1.087 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1} = 39.13 \text{ hr}^{-1}$$

(3)  $\zeta$ ,  $K$ ,  $\eta$  の計算

$\zeta$  の定義式 (5.11) より

$$\zeta = k_{f,v}/k_{s,v} \gamma = 74.16/39.13 = 1.90$$

$K$  は Langmuir 式の分離係数で、式 (4.31) で定義されている。

$$K = 1/[1+0.139(50)] = 0.126$$

$K$  が与えられると、 $\eta$  は式 (5.19) より計算できる。

$$\eta = 1 - 0.192(1-0.126)^3 = 0.872$$

(4)  $\bar{x}$  と  $x_i$  の関係

Langmuir 式が成立する場合は、式 (5.35) を利用して指定された  $\bar{x}$  の値から  $x_i$  を容易に計算できる。式 (5.35) 中の  $a$ ,  $b$ ,  $c$  は次のように与えられる。

$$a = \zeta(1-K) = 1.661$$

$$b = (\zeta K + \eta) - (\zeta + \eta)(1-K)\bar{x} = 1.111 - 2.423\bar{x}$$

$$c = -K(\zeta + \eta)\bar{x} = -0.3493\bar{x}$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$  の値を式 (5.35) に代入する。

$$x_i = \frac{-1.111 + 2.423\bar{x} + \sqrt{1.234 - 3.063\bar{x} + 5.871\bar{x}^2}}{3.322}$$

この式によって  $\bar{x}$  と  $x_i$  の関係を計算した。その結果を表 5A.1 に示している。

(5)  $\bar{x}$  と  $t$  の関係 (破過曲線) の計算

上で決定した  $K$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$  を式 (5.31a) に代入して  $x_i$  と  $\theta_T - X_T$  の関係を計算した。その結果を表 5A.1 に示している。ところで、式 (5.13a), (5.13b) によると

$$\theta_T - X_T = \frac{k_{f,v}}{1+\zeta} \left\{ \frac{t - (\epsilon_b z/u)}{\rho_b \gamma} - \frac{z}{u} \right\}$$

この式を  $t$  について解くと、次の式が得られる。

$$t = (\epsilon_b + \rho_b \gamma) \frac{z}{u} + \frac{\rho_b \gamma (1+\zeta)}{k_{f,v}} (\theta_T - X_T) \quad (5A.17)$$

この式に操作条件、 $\zeta$ 、 $k_f a_v$ などの値を代入すると、 $t$ と $(\theta_T - X_T)$ の関係を与える式が得られる。

$$t = 66.7(\theta_T - X_T) + 1415 \text{ [hr]}$$

上の式によって表(5A.1)中に示された $\theta_T - X_T$ を $t$ に変換できる。その結果は表(5A.1)に示されている。このようにして計算した $t$ と $\bar{x}$ を点綴すれば図1.15中の $X_c = 0.596$ に対応する破過曲線が得られる。

いま無次元の破過濃度 $x_B = 0.1$ とすると、破過時間 $t_B$ は $\bar{x} = 0.1$ に対応する $t$ の値で、 $t_B = 1329 \text{ hr}$ となる。この値は表1.5中に示した値である。このようにLangmuir式が成立する場合には、解析解によって破過時間も簡単に決定できる。

Freundlich式が成立する場合は、 $\bar{x}$ を指定するのではなく $x_i$ を適当に与えて式(5.32b)によってまず $x_i$ と $\theta_T - X_T$ の関係を計算する。その後、式(5.34b)によって $x_i$ を $\bar{x}$ に、式(5A.17)によって $\theta_T - X_T$ を $t$ に変換すればまったく同じ手順で破過曲線を計算できる。しかし、破過時間のみを計算したい場合には次のAppendix 5.3の手順による方が簡単である。

Table 5A.1 Calculation of Breakthrough Curves by Eq.(5.31a)

$\bar{x}$ [ - ]	$x_i$ [ - ]	$\theta_T - X_T$ [ - ]	$t$ [hr]
0.01	0.00320	-2.483	1249
0.02	0.00651	-2.131	1273
0.05	0.01714	-1.657	1304
0.10	0.0375	-1.286	1329
0.20	0.0900	-0.882	1356
0.30	0.1608	-0.607	1374
0.40	0.2504	-0.371	1390
0.50	0.3558	-0.138	1406
0.60	0.4730	0.115	1422
0.70	0.5982	0.416	1443
0.80	0.7288	0.817	1469
0.90	0.8631	1.475	1513
0.95	0.9313	2.117	1556
0.98	0.9725	2.958	1612
0.99	0.9862	3.590	1654

### 〔 Appendix 5.3 〕 破過時間の簡便決定法

Run 6 の一番目の吸着塔 (  $z = 25.1 \text{ cm}$  ) を例にとって、簡便法および図 5.3a ~ 5.3d を用いて破過時間を計算する手順を述べる。

吸着平衡関係と  $D_s$  は次のように与えられている。

$$q = 178C^{0.113}, \quad D_s = 2.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

表 5.3 に示された操作条件をもう一度書くと

$$\begin{array}{lll} R=0.0322\text{cm} & z=25.1\text{cm} & C_0=99.2\text{mg/l} \\ u=0.0239\text{cm/sec} & \rho_b=0.386\text{g/cm}^3 & \epsilon_b=0.529 \\ \mu=8.5 \times 10^{-3} \text{ g/cm} \cdot \text{sec} & \rho_f=1.0\text{g/cm}^3 & D_{AB}=4.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec} \end{array}$$

Appendix 5.2 に示した手順と同じようにして操作条件より  $k_f a_v$ ,  $k_s a_v \zeta$ ,  $\zeta$ ,  $r$  を計算した結果次の値が得られた。

$$\begin{array}{ll} k_f a_v = 96.5 \text{ hr}^{-1} & k_s a_v \gamma = 12.6 \text{ hr}^{-1} \\ \zeta = k_f a_v / k_s a_v = 7.63 & \gamma = 3017 \text{ cm}^3/\text{g} \end{array}$$

#### 計算法(I) 簡便法による計算

(1) 式 (5.19) より  $\eta$  を決定する。

$$\eta = 1 - 0.192(1-0.113) = 0.830$$

(2) 式 (5.49) より  $N_{of}$  を計算する。

$$\begin{aligned} N_{of} &= \ln \frac{0.9}{0.1} + \frac{0.113}{1-0.113} \ln \frac{1-(0.1)^{7.85}}{1-(0.9)^{7.85}} \\ &= 2.197 + \frac{0.113}{0.887} \ln 1.777 = 2.270 \end{aligned}$$

(3) 図 5.9 より  $\psi$  を読み取り  $\overline{K_f a_v}$  を計算する。

図 5.9 中の  $\beta = 0.113 \cong 0.1$  の線図より横軸の値  $\zeta/\eta = 9.19$  に対応するたて軸を読むと  $\psi = 0.095$  と得られる。式 (5.51) より

$$\overline{K_f a_v} = \psi k_f a_v = (0.095)(96.5) = 9.17 \text{ hr}^{-1}$$

(4) 図 5.10 より  $f$  を読み取る。

$\zeta = 7.6 \cong 10$  の線図より横軸  $\beta = 0.113$  に対応するたて軸を読めば、 $f = 0.42$  と得られる。

(5) 操作条件と上で決定された  $N_{of}$ ,  $\overline{K_f a_v}$ ,  $f$  の値を式 (5.47) に代入すると破過時間  $t_B$  が得られる。

$$\begin{aligned}
t_B &= \frac{\varepsilon_b}{u} z + \frac{\rho_b \gamma}{u} (z - f \frac{u}{k_f a_v} N_{of}) \\
&= \frac{(0.529)(25.1)}{(0.0239)(3600)} + \frac{(0.386)(3017)}{(0.0239)(3600)} \left\{ 25.1 - \frac{(0.42)(0.0239)(3600)(2.27)}{9.17} \right\} \\
&= 0.154 + 218.7 = 219 \text{ hr}
\end{aligned}$$

この値は、表 5.3 に示された CP-LDF 法による推定値である。

計算法Ⅲ CP-S, CP-P 法 (図 5.3a~5.3d) による計算

$\beta = 0.113$  に対応する図がないので、 $\beta = 0.113 \cong 0.1$  として図 5.3a を用いて  $t_B$  を計算する。

(1) 図より  $C/C_0 = 0.1$  に対応する  $\theta_T - X_T$  の値を読み取る。

図中には  $\zeta = 7.63$  に対応する理論曲線がないから  $\zeta = 2.5$  と  $\infty$  の中間の値を読むと

$$\text{CP-S} \quad \dots \quad (\theta_T - X_T)_{x_B=0.1} = -1.1$$

$$\text{CP-P} \quad \dots \quad (\theta_T - X_T)_{x_B=0.1} = -1.2$$

$t$  と  $\theta_T - X_T$  には式 (5A.17) の関係が成立するので  $t_B$  は

$$\begin{aligned}
t_B &= (\varepsilon_b + \rho_b \gamma) \frac{z}{u} + \frac{\rho_b \gamma (1 + \zeta)}{k_f a_v} (\theta_T - X_T)_{x_B=0.1} \\
&= 339.9 - 104.15 (\theta_T - X_T)_{x_B=0.1}
\end{aligned}$$

と表わせる。この式に  $(\theta_T - X_T)_{x_B=0.1}$  を代入して

$$\text{CP-S} \quad \dots \quad t_B = 225 \text{ hr}$$

$$\text{CP-P} \quad \dots \quad t_B = 215 \text{ hr}$$

が得られる。これらの値は表 5.3 中に示された値とは若干異なる。これは、表 5.3 中の値は別に作成した  $\beta = 0.113$ ,  $\zeta = 7.63$  に対応する理論曲線を用いて計算されたからである。しかし、 $t_B$  の概略値を知るにはこの計算法がもっとも簡単であろう。



# NOMENCLATURE

$a_v$	= specific surface area in the bed	$[\text{cm}^2/\text{cm}^3]$
$C$	= concentration within a particle	$[\text{mg}/\text{ml}], [\text{mg}/\text{l}]$
$C_0$	= influent concentration (constant)	$[\text{mg}/\text{ml}], [\text{mg}/\text{l}]$
$\bar{C}$	= concentration in the void space of the bed	$[\text{mg}/\text{ml}], [\text{mg}/\text{l}]$
$C^*$	= concentration in equilibrium with $\bar{q}$	$[\text{mg}/\text{ml}], [\text{mg}/\text{l}]$
$D_p$	= effective pore diffusivity	$[\text{cm}^2/\text{sec}]$
$D_s$	= effective surface diffusivity	$[\text{cm}^2/\text{sec}]$
$K_f$	= overall mass transfer coefficient	$[\text{cm}/\text{sec}]$
$\overline{K_f a_v}$	= averaged overall volumetric coefficient	$[\text{sec}^{-1}]$
$k_f$	= fluid film mass transfer coefficient	$[\text{cm}/\text{sec}]$
$k_s$	= coefficient concerning the intraparticle mass transfer rate	$[\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}]$
$q$	= amount adsorbed within a particle	$[\text{mg}/\text{g}]$
$q_0$	= $q$ value in equilibrium with $C_0$ (obtained from batch adsorption)	$[\text{mg}/\text{g}]$
$q'_0$	= $q_0$ value obtained from the overall mass balance of the experimental breakthrough curve	$[\text{mg}/\text{g}]$
$\bar{q}$	= average amount adsorbed in the bed	$[\text{mg}/\text{g}]$
$R$	= particle radius	$[\text{cm}], [\text{mm}]$
$r$	= radial position within a particle	$[\text{cm}]$
$t$	= time	$[\text{sec}], [\text{hr}]$
$u$	= superficial fluid velocity	$[\text{cm}/\text{sec}]$
$X_f$	= $k_f a_v (z/u)$	$[-]$
$(X_a)_{CP}$	= $\{k_f a_v / (1+\zeta)\} z_a / u$	$[-]$
$X_{\min}$	= $\{k_f a_v / (1+\zeta)\} z_{\min.} / u$	$[-]$
$X_s$	= $k_s a_v \gamma (z/u)$	$[-]$
$X_T$	= $\{k_f a_v / (1+\zeta)\} z / u$	$[-]$
$x_i$	= $C_i / C_0$	$[-]$
$\bar{x}$	= $\bar{C} / C_0$	$[-]$
$y_i$	= $q_i / q_0$	$[-]$

$\bar{y}$	= $\bar{q}/q_0$	[ - ]
$z$	= column length	[cm]
$z_a$	= adsorption zone length in the case of the constant pattern	[cm]
$z_{min}$	= minimum column length required to establish the constant pattern	[cm]
$\beta$	= coefficient of the Freundlich isotherm	
$\gamma$	= adsorption coefficient ( $=q_0/C_0$ )	[cm <sup>3</sup> /g]
$\epsilon_b$	= void fraction of the bed	[ - ]
$\zeta$	= $k_f a_v / k_s a_v \gamma (=k_f R / 5D_s \rho_s \gamma \text{ or } =k_f R / 5D_p)$	[ - ]
$\theta_T$	= $\{k_f a_v / \rho_b \gamma (1+\zeta)\} \{t - (\epsilon_b / u) z\}$	[ - ]
$\theta_f$	= $k_f a_v \{t - (\epsilon_b z / u)\} / \rho_b \gamma$	[ - ]
$\theta_s$	= $k_s a_v \{t - (\epsilon_b z / u)\} / \rho_b$	[ - ]
$\rho_b$	= bed density	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\psi$	= $\overline{K_f a_v} / k_f a_v$	[ - ]

<Subscripts>

B	= break point
CP	= constant pattern
E	= end point
i	= outer surface of the particle
NCP	= no constant pattern

# LITERATURE CITED

- 1) Acrivos, A., Chem. Eng. Sci., 13, 1(1960).
- 2) Antonson, C. R. and J. S. Dranoff, Chem. Eng. Prog. Symp. Series, No.96, 65, 20(1969).
- 3) Carberry, J. J., AIChE J., 6, 460(1960).
- 4) Carter, J. W. , Trans. Instn Chem. Engrs.(London), 44, T253(1966).
- 5) idem, ibid., 46, T213(1968).
- 6) Carter, J. W. and H. Husain, ibid., 50, 69(1972).
- 7) Colwell, C. J. and J. S. Dranoff, Ind. Eng. Chem. Fundam., 8, 193(1969).
- 8) Cooper, R. S., Ind. Eng. Chem. Fundam., 4, 308(1965).
- 9) Fleck, R. D., D. J. Kirwan and K. R. Hall, Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, 95(1973).
- 10) Garg, D. R. and D. M. Ruthven, Chem. Eng. Sci., 27, 417(1972).
- 11) idem, ibid., 28, 791(1973).
- 12) idem, ibid., 28, 799(1973).
- 13) idem, ibid., 29, 571(1974).
- 14) idem, ibid., 30, 1972(1975).
- 15) Garg, D. R. and D. M. Ruthven, AIChE J., 21, 200 (1975).
- 16) Glueckauf, E., Trans. Faraday Soc., 51, 1540(1955).
- 17) Hall, K. R., L. C. Eagleton, A. Acrivos and T. Vermulen, Ind. Eng. Chem. Fundam., 5, 212(1966).
- 18) Hiester, N. K., S. B. Radding, R. L. Nelson and T. Vermulen, AIChE J., 2, 404(1956).
- 19) 河添邦太朗, 福田義民, 化学工学, 29, 374(1965).
- 20) 河添邦太朗, 「最近の化学工学」, p. 83, 丸善(1950).
- 21) 河添邦太朗, 文部省特定研究(1)「環境汚染の検知と制御」研究報告書(Ⅲ), p.91(1976).
- 22) Kyte, w. s., Chem. Eng. Sci., 28, 1853(1973).
- 23) Michaels, A. S., Ind. Eng. Chem., 44, 1922(1952).

- 24) Morton, E. L. and P. W. Murrill, AIChE J., 13, 965 (1967).
- 25) Rosen, J. B., J. Chem. Phys., 20, 387(1952).
- 26) Rosen, J. B., Ind. Eng. Chem., 46, 1590(1954).
- 27) Tien, C. and G. Thodos, AIChE J., 3, 373(1959).
- 28) Vermulen, T., G. Klein and N. K. Hiester, "Chemical Engineers' Handbook", 4th ed., Sec.16, McGraw-Hill, New York(1963).
- 29) Weber, T. W. and R. K. Chakravorti, AIChE J., 20, 228(1972).
- 30) Wevers, C. J. H., Chem. Eng. Sci., 10, 171(1959).
- 31) Wheeler, J. M. and S. Middleman, Ind. Eng. Chem. Fundam., 9, 624(1970).

## 第6章 二成分系固定層吸着塔の設計法

### 緒 言

固定層吸着塔の設計に関しては従来より多くの方法が提出されているが、その多くは吸着質が一成分の場合の方法であり、二成分以上の吸着質が含まれる場合の設計法に関する研究は極めて少ない。

最近になって、二成分系の場合の設計法はいくつか提出されている。CarterとHusain<sup>2)</sup>は粒子内の拡散方程式と吸着塔内の物質収支式を数値的に解いて破過曲線を計算している。またLiapis<sup>12)</sup>、Fritz<sup>7)</sup>も同様な方法で破過曲線を計算している。この数値計算による設計法は数学的には厳密ではあるが、プログラミングが面倒であり、所要計算時間も非常に長いので余り実用的ではない。

そこで、GariépyとZwiebel<sup>8)</sup>およびHsieh<sup>11)</sup>は粒子内拡散を線型推進力(LDF)で近似して破過曲線を計算する方法を提出している。しかしLDF近似については、一成分系の場合にはその有効性が認められているが、二成分系の場合にも有効であるか否かは検討されていない。

LDF近似に加えて定形濃度分布(Constant Pattern)の近似を採用すると破過曲線の計算は一層容易になる。CooneyとLightfoot<sup>3)</sup>およびThomasとLambardi<sup>15)</sup>は両者の近似を採用して破過曲線を計算しているが、彼らは粒子内の物質移動抵抗しか考慮していない。またCooneyとStrusi<sup>4)</sup>は、平衡関係がLangmuir式で表わされる系では、両成分の総括物質移動抵抗が等しい場合には解析解によって破過曲線を計算できることを示している。

このようにいくつかの方法が提出されているが、吸着平衡関係がFreundlich式で表わされる場合の研究はきわめて少ない。また、これらの方法の比較検討はなされていないし、LDF近似、定形濃度分布の有効性、妥当性についても十分には検討されていない。

本章においては、LDF近似と定形濃度分布の近似を採用して破過曲線を計算する簡便法を提出する。この方法は粒子内、および粒子外部境膜における物質移動抵抗を考慮に入れている。次に、簡便法と厳密な数値計算法を比較して、LDF近似と定形濃度分布の近似の有効性を検討する。さらに、平衡関係がLangmuir式で表わされる場合に、Cooney<sup>4)</sup>の方法を拡張してより一般的に適用可能な解析

解を導出する。最後に、DBS-p-ニトロフェノール水溶液、およびベンゼン-トルエン混合蒸気の活性炭吸着で得られた破過曲線と、簡便設計法および解析解で計算された破過曲線を比較し簡便設計法と解析解の有効性を検討する。

表 6.1 には、本章で提出する破過曲線の計算法と、すでに提出されている計算法の関係をまとめて示している。

表 6.1 代表的な二成分系固定層吸着塔の設計法 \*)

平 衡 関 係	定形濃度分布を仮定しない設計法 (NCP法)	定形濃度分布を仮定した設計法 (CP法)
Langmuir 式	<u>数値計算法 (1979) <sup>a)</sup></u> 他に Garipey et al. <sup>8)</sup> (1971) Carter et al. <sup>2)</sup> (1974) Hsieh et al. <sup>11)</sup> (1977)	<u>数値計算法 (1979) <sup>a)</sup></u> 他に特殊な場合について Cooney et al. <sup>3)</sup> (1966) Thomas et al. <sup>15)</sup> (1971) <u>解析解 (3つの特殊な場合) <sup>b)</sup></u> 他に (1979) Cooney et al. <sup>4)</sup> (1つの特殊な 場合 (1972))
Freundlich 式	数値計算法 Fritz et al. <sup>7)</sup> (1978) Liapis et al. <sup>12)</sup> (1978)	<u>数値計算法 (1979) <sup>a)</sup></u>

\*) 二本のアンダーラインで示した設計法が本章で提出する設計法である。

a) 著者発表論文(7), (b)著者発表論文(8)

## 6.1 基礎方程式

本研究においては、Langmuir 型あるいは Freundlich 型の吸着平衡関係が成立する場合について検討を加える。それぞれの平衡関係では、吸着量  $q_1, q_2$  と溶液濃度  $C_1, C_2$  の関係は次式のように表わせる。

(a) Langmuir Eq.:

$$q_1 = \frac{a_1 C_1}{1+b_1 C_1+b_2 C_2} \quad (6.1a) \quad q_2 = \frac{a_2 C_2}{1+b_1 C_1+b_2 C_2} \quad (6.1b)$$

(b) Freundlich Eq.:

$$q_1 = \frac{R_1 C_1^{\alpha_1}}{C_1^{\beta_1} + T_1 C_2^{\gamma_1}} \quad (6.2a) \quad q_2 = \frac{R_2 C_2^{\alpha_2}}{C_2^{\beta_2} + T_2 C_1^{\gamma_2}} \quad (6.2b)$$

Langmuir 式は取り扱いが簡単であるため多くの研究者<sup>2,3,4,8,11)</sup>が採用している。Freundlich 式は実験式であるが、Fritz ら<sup>6)</sup>によって示されたように液相吸着の平衡関係を精度良く表現できる。式(6.1a)～(6.2b)を、吸着塔入口濃度  $C_{10}$ ,  $C_{20}$  で無次元化した溶液濃度  $x_1$ ,  $x_2$ , ならびに  $C_{10}$ ,  $C_{20}$  と平衡関係にある吸着量  $q_{10}$ ,  $q_{20}$  で無次元化した吸着量  $y_1$ ,  $y_2$  を用いて書き改めると次の式が得られる。

(a) Langmuir Eq.:

$$y_1 = \frac{x_1}{P_1 + P_2 - 1 + (1 - P_2)x_1 + (1 - P_1)x_2} \quad (6.3a)$$

$$y_2 = \frac{x_2}{P_1 + P_2 - 1 + (1 - P_2)x_1 + (1 - P_1)x_2} \quad (6.3b)$$

(b) Freundlich Eq.:

$$y_1 = \frac{K_1 x_1^{\alpha_1}}{x_1^{\beta_1} + (K_1 - 1)x_2^{\gamma_1}} \quad (6.4a)$$

$$y_2 = \frac{K_2 x_2^{\alpha_2}}{x_2^{\beta_2} + (K_2 - 1)x_1^{\gamma_2}} \quad (6.4b)$$

ただし、 $P_1$ ,  $P_2$ ,  $K_1$ ,  $K_2$  は次式で定義される。

$$P_1 = \frac{1 + b_1 C_{10}}{1 + b_1 C_{10} + b_2 C_{20}} \quad (6.5a) \quad P_2 = \frac{1 + b_2 C_{20}}{1 + b_1 C_{10} + b_2 C_{20}} \quad (6.5b)$$

$$K_1 = 1 + T_1 \frac{C_{10}^{\gamma_1}}{C_{10}^{\beta_1}} \quad (6.6a) \quad K_2 = 1 + T_2 \frac{C_{10}^{\gamma_2}}{C_{20}^{\beta_2}} \quad (6.6b)$$

次に吸着塔内の物質収支式について考える。これは、各成分については一成分系の場合とまったく同様であり、次の式で表わされる。

$$u \frac{\partial \bar{C}_j}{\partial z} + \epsilon_b \frac{\partial \bar{C}_j}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} = 0 \quad (j=1,2) \quad (6.7)$$

ここで、 $j$  は成分を表わす添字である。

吸着剤粒子内の物質移動機構の表現法として次の三つの場合を考える。

(I) 細孔拡散支配 (P と略記する)

$$\rho_s \frac{\partial q_j}{\partial t} = D_{pj} \left( \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) \quad (j=1,2) \quad (6.8)$$

Ⅱ) 表面拡散支配 (Sと略記)

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = D_{sj} \left( \frac{\partial^2 q_j}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_j}{\partial r} \right) \quad (j=1,2) \quad (6.9)$$

Ⅲ) 線型推進力近似 (LDFと略記)

$$\rho_b \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} = k_{sj} a_v (q_{ji} - \bar{q}_j) \quad (j=1,2) \quad (6.10)$$

境界条件, 初期条件は次式で表わされる。

$$\bar{C}_j = \bar{q}_j = 0 \quad ; \quad t = 0, \quad z \geq 0 \quad (6.11)$$

$$\bar{C}_j = C_{j0} \quad ; \quad t > 0 \quad z = 0 \quad (6.12)$$

$$\rho_b \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} = k_{fj} a_v (\bar{C}_j - C_{ji}) \quad (6.13)$$

$$= \begin{cases} D_{pj} a_v (\partial C_j / \partial r)_{r=R} & (P) \end{cases} \quad (6.14)$$

$$= \begin{cases} \rho_s D_{sj} a_v (\partial q_j / \partial r)_{r=R} & (S) \end{cases} \quad (6.15)$$

$$= \begin{cases} k_{sj} a_v (q_{ji} - \bar{q}_j) & (LDF) \end{cases} \quad (6.16)$$

式(6.7)～(6.16)中の記号は, 添字  $j$  を除いて一成分系の場合と同じである。一成分系の場合と異なり式(6.10)中には  $k_s a_v$  に対する補正係数  $\eta$  が含まれていない。これは, 二成分系では  $\eta$  を決定するのが非常に困難だからである。

## 6.2 定形濃度分布を仮定しない設計法 (NCP法)

吸着塔内の物質収支式(6.7)と, 粒内拡散を表わす式(6.8)～(6.10)のいずれか一つを連立させて解くと破過曲線を計算できる。粒内拡散として細孔拡散が支配的(式(6.8))と考えた計算法をNCP-P法, 表面拡散が支配的(式(6.9))と考えた計算法をNCP-S法, 線型推進力近似(式(6.10))を用いた計算法をNCP-LDF法とそれぞれ略記する。各計算法に対する基礎式を無次元化して表6.2に示している。



無次元化された基礎方程式を解くために次の無次元パラメータを定義する。

$$\phi_f = k_{f1}/k_{f2} \quad (6.17)$$

$$\phi_s = k_{s1}/k_{s2} \quad (6.18)$$

$$\zeta_j = \frac{k_{fj} a_v}{k_{sj} a_v (q_{j0}/C_{j0})} \quad (j=1,2) \quad (6.19)$$

$$\delta = \frac{q_{20}/C_{20}}{q_{10}/C_{10}} \quad (6.20)$$

粒子内の物質移動に関する容量係数  $k_{sj} a_v$  は、本来は LDF 近似を採用した場合のみに必要で、Glueckauf<sup>9)</sup>によれば、 $D_{sj}$  あるいは  $D_{pj}$  を用いて近似的に次式のよ

うに表わされる。

$$k_{sj} a_v = \frac{15D_{sj} \rho_b}{R^2} \quad (j=1,2) \quad (6.21)$$

あるいは

$$k_{sj} a_v = \frac{15D_{pj} (1-\epsilon_b) (C_{j0}/q_{j0})}{R^2} \quad (j=1,2) \quad (6.22)$$

NCP-P法，NCP-S法では、 $k_{sj} a_v$ が便宜上式(6.21)あるいは式(6.22)で表わされるものとしてパラメータ  $\zeta_j$  を定義している。 $\delta$  は第2成分と第1成分の吸着係数の比であり、本研究では常に  $\delta \geq 1$  となるように成分1と2を選んでい

る。Langmuir 式が成立する場合は  $\delta$  は  $a_2/a_1$  に等しく、成分1，2は平衡関係によって規定される。

平衡関係を表現するパラメータと  $\delta$ ，さらに  $\phi_f$ ， $\phi_s$ ， $\zeta_1$ ， $\zeta_2$  の4つのパラメータのうち3つが与えられると、基礎方程式は次の無次元時間と無次元塔長に対して解くことができる。

$$\theta = \frac{k_{f2} a_v (t - \frac{\epsilon_b}{u} z)}{\rho_b (q_{20}/C_{20})} \quad (6.23)$$

$$X = \frac{k_{f2} a_v}{u} z \quad (6.24)$$

ここで、 $\theta$ ， $X$ は第2成分の流体境膜物質移動係数  $k_{f2}$  を用いて定義されている

Table 6.2 Basic Equations for Design methods

	NCP-P	NCP-S	NCP-LDF	CP-LDF
Bcd	$\frac{\partial \bar{x}_1}{\partial X} + \phi_f (\bar{x}_1 - x_{1i}) = 0, \quad \frac{\partial x_2}{\partial X} + (\bar{x}_2 - x_{2i}) = 0$			$\bar{y}_1 = (\bar{x}_1 - 1) + 1$ $\bar{y}_2 = \bar{x}_2$ $\bar{y}_1 = (y_{1m}/x_{1m}) \bar{x}_1 \text{ for zone IV}$
Intra-particle	$f_{13\theta} \frac{\partial x_1}{\partial \theta} + g_{13\theta} \frac{\partial x_2}{\partial \theta} = \frac{\phi_f \delta}{15\zeta_1} \left( \frac{\partial^2 x_1}{\partial \xi^2} + 2 \frac{\partial x_1}{\partial \xi} \right)$	$\frac{\partial y_1}{\partial \theta} = \frac{\phi_f \delta}{15\zeta_1} \left( \frac{\partial^2 y_1}{\partial \xi^2} + 2 \frac{\partial y_1}{\partial \xi} \right)$	$\frac{\partial \bar{y}_1}{\partial \theta} = \frac{\phi_f \delta}{\zeta_1} (y_{1i} - \bar{y}_1)$	$\frac{d\bar{y}_1}{d\theta} = \frac{\phi_f \delta}{\zeta_1} (y_{1i} - \bar{y}_1)$
		$f_{23\theta} \frac{\partial x_1}{\partial \theta} + g_{23\theta} \frac{\partial x_2}{\partial \theta} = \frac{1}{15\zeta_2} \left( \frac{\partial^2 x_2}{\partial \xi^2} + 2 \frac{\partial x_2}{\partial \xi} \right)$	$\frac{\partial y_2}{\partial \theta} = \frac{1}{15\zeta_2} \left( \frac{\partial^2 y_2}{\partial \xi^2} + 2 \frac{\partial y_2}{\partial \xi} \right)$	$\frac{d\bar{y}_2}{d\theta} = \frac{1}{\zeta_2} (y_{2i} - \bar{y}_2)$
Particle surface	$5\zeta_1 (\bar{x}_1 - x_{1i}) = \frac{\partial x_1}{\partial \xi} \Big _{\xi=1}$ $5\zeta_2 (\bar{x}_2 - x_{2i}) = \frac{\partial x_2}{\partial \xi} \Big _{\xi=1}$	$5\zeta_1 (\bar{x}_1 - x_{1i}) = \frac{\partial y_1}{\partial \xi} \Big _{\xi=1}$ $5\zeta_2 (\bar{x}_2 - x_{2i}) = \frac{\partial y_2}{\partial \xi} \Big _{\xi=1}$	$\zeta_1 (\bar{x}_1 - x_{1i}) = y_{1i} - \bar{y}_1$ $\zeta_2 (\bar{x}_2 - x_{2i}) = y_{2i} - \bar{y}_2$	
B.C. and I.C.	$x_1 = x_2 = 0 \text{ and } y_1 = y_2 = 0 \text{ for } \theta = 0 \text{ and } X > 0$ $\bar{x}_1 = \exp(-\phi_f X) \text{ and } \bar{x}_2 = \exp(-X) \text{ for } \theta = 0 \text{ and } X > 0$ $\bar{x}_1 = \bar{x}_2 = 1 \text{ for } \theta > 0 \text{ and } X = 0$			$\bar{x}_1 = x_{1i} = x_{1m}$ $\bar{x}_2 = x_{2i} = 0 \text{ at } \theta_{NS} = 0$ $\bar{y}_1 = y_{1i} = y_{1m}$ $\bar{y}_2 = y_{2i} = 0$
Parameters	$\theta = k_{f2a} \left( t - \frac{z}{v} \right) / (\rho_b q_{20}/C_{20}), \quad X = k_{f2a} (z/u), \quad \zeta_1 = k_{f1a} / (k_{s2a} q_{10}/C_{10}), \quad \zeta_2 = k_{f2a} / (k_{s2a} q_{20}/C_{20}),$ $\phi_f = k_{f1}/k_{f2}, \quad \delta = (q_{20}/C_{20}) / (q_{10}/C_{10}), \quad f_1 = \partial y_1 / \partial x_1, \quad g_1 = \partial y_1 / \partial x_2, \quad f_2 = \partial y_2 / \partial x_1, \quad g_2 = \partial y_2 / \partial x_2$			

が、 $k_{f1}$ ,  $k_{s1}$ あるいは $k_{s2}$ を用いて定義することも可能である。

NCP-P法, NCP-S法の基礎式は, Appendix 5.1に示した方法と同様の手順で解いた。NCP-LDF法については, Hsieh ら<sup>11)</sup>の初期条件を採用して差分法で解いた。

### 6.3 定形濃度分布と線型推進力近似を用いた設計法 (CP-LDF)

#### 6.3.1 定形濃度分布の関係式

定形濃度分布が完全に成立すると, 吸着塔内での吸着質成分1および2の濃度分布は図6.1aのように示される。Cooney ら<sup>4)</sup>は, 図に示すようにこの濃度分布を5つのゾーンに分けて考えている。第Ⅰゾーンでは, 吸着剤は成分1および2で飽和されており, ゾーン内の濃度はそれぞれの入口濃度に等しい。第Ⅱゾーンでは, 成分2の吸着が進行するため成分1の脱着が起こり, 成分1の濃度は入口濃度より大きい値  $x_{1m}$  まで上昇する。このようなゾーンの現われるのが二成分以上の吸着の特徴であり, このゾーンでは成分1が成分2で置換されており置換吸着帯とも呼ばれる。第Ⅲゾーンでは, 吸着剤は入口濃度よりも高い濃度  $x_{1m}$  の成分1で飽和されている。 $x_{1m}$  の値は, 後に述べるように平衡関係と操作線より決定できる。第Ⅳゾーンでは成分1の吸着のみが進行しており, このゾーン内の濃度分布は成分1のみが存在して入口濃度が  $x_{1m}$  である場合に形成される濃度分布と同じである。第Ⅴゾーンでは, すべての吸着剤は未吸着の状態にある。時間がさらに経過すると, 第Ⅱ, 第Ⅳゾーンの濃度分布はその形状を変えずにそれぞれ一定の速度 $(v_a)_Ⅱ$ ,  $(v_a)_Ⅳ$ で吸着塔内を進行するが,  $(v_a)_Ⅳ$ の方が $(v_a)_Ⅱ$ より大きいために第Ⅲゾーンの長さは次第に大きくなる。

吸着塔の出口においてこのような濃度の経時変化を記録すると, 図6.1bに示すような破過曲線が得られる。図6.1bは図6.1aをちょうど裏返したような曲線となる。吸着塔の設計はこの破過曲線を推定することであるが, 定形濃度分布が成立する場合には第Ⅱゾーンと第Ⅳゾーンを考えれば良い。

第Ⅱゾーンにおいては, 成分1と成分2の吸着帯の移動速度は等しくかつ一定であるので, 式(6.7)より次式が得られる。

$$(v_a)_Ⅱ = \frac{u}{\epsilon_b + \rho_b (\partial \bar{q}_1 / \partial \bar{C}_1)_z} = \frac{u}{\epsilon_b + \rho_b (\partial \bar{q}_2 / \partial \bar{C}_2)_z} = \text{const.} \quad (6.25)$$

この式は次式が成立することを示している。

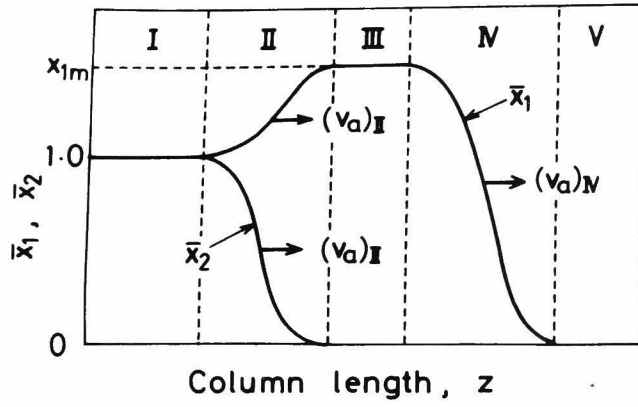


図 6.1a 定形濃度分布が成立する場合の吸着塔内の濃度分布

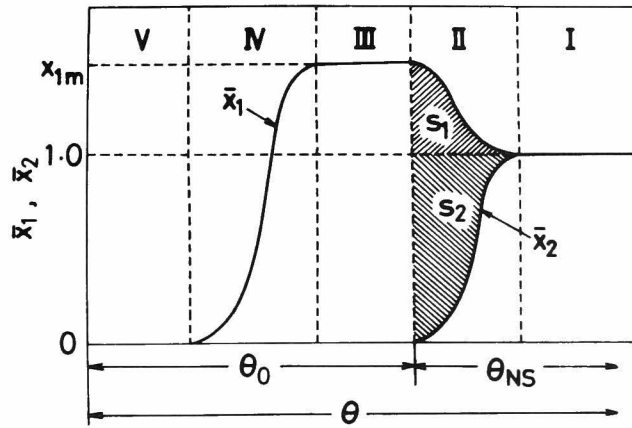


図 6.1b 定形濃度分布が成立する場合の破過曲線

$$\left( \frac{\partial \bar{q}_1}{\partial \bar{C}_1} \right)_z = \left( \frac{\partial \bar{q}_2}{\partial \bar{C}_2} \right)_z = \text{const.} \quad (6.26)$$

また、第Ⅱゾーンの両端では次の式が成立する。

$$\bar{q}_1 = q_{1m} ; \quad \bar{C}_1 = C_{1m} \quad (6.27)$$

$$\bar{q}_1 = q_{10} ; \quad \bar{C}_1 = C_{10} \quad (6.28)$$

$$\bar{q}_2 = q_{20} ; \quad \bar{C}_2 = C_{20} \quad (6.29)$$

$$\bar{q}_2 = 0 ; \quad \bar{C}_2 = 0 \quad (6.30)$$

式(6.26)を式(6.27)～(6.30)を境界条件として積分すると次の式が得られる。

$$\bar{q}_1 = \frac{q_{1m} - q_{10}}{C_{1m} - C_{10}}(\bar{C}_1 - C_{10}) + q_{10} \quad (6.31)$$

$$\bar{q}_2 = (q_{20}/C_{20})\bar{C}_2 \quad (6.32)$$

$(v_a)_{II}$ は次の式で表わされる。

$$(v_a)_{II} \approx \frac{u(C_{1m} - C_{10})}{\rho_b(q_{1m} - q_{10})} = \frac{uC_{20}}{\rho_b q_{20}} \quad (6.33)$$

この式より、次式が成立するのは明らかである。

$$(q_{1m} - q_{10})/(C_{1m} - C_{10}) = q_{20}/C_{20} \quad (6.34)$$

同様に第Ⅳゾーンでは次の式が成立する。

$$\bar{q}_1 = (q_{1m}/C_{1m})\bar{C}_1 \quad (6.35)$$

$$(v_a)_{IV} = \frac{uC_{1m}}{\rho_b q_{1m}} \quad (6.36)$$

式(6.31)、(6.32)および(6.35)を無次元化すると次式が得られる。

(第Ⅱゾーン)

$$\bar{y}_1 = \delta(\bar{x}_1 - 1) + 1 \quad (6.37)$$

$$\bar{y}_2 = \bar{x}_2 \quad (6.38)$$

(第Ⅳゾーン)

$$\bar{y}_1 = (y_{1m}/x_{1m})\bar{x}_1 \quad (6.39)$$

式(6.37)～(6.39)は無次元化された操作線であり、定形濃度分布が成立すると式(6.7)を解く必要はない。

### 6.3.2 第1成分の最高到達濃度の決定法

第Ⅱ，Ⅲ，Ⅳゾーンにおける成分1の最高濃度  $x_{1m}$  は式(6.34)の関係を利用して決定できる。式(6.34)を無次元化して整理すると次の式が得られる。

$$\delta(x_{1m} - 1) + 1 = y_{1m} \quad (6.40)$$

この式は、図6.2からわかるように、第Ⅱゾーンにおける成分1の操作線と、成

分 2 が存在しない場合の成分 1 の吸着等温線の交点より  $x_{1m}$  を決定できることを示している。Langmuir 式, Freundlich 式については式 (6.40) は次のように書ける。

$$\delta(x_{1m}-1) + 1 = \begin{cases} x_{1m} / \{P_1 + P_2 - 1 + (1-P_2)x_{1m}\} & \text{(Langmuir) (6.41)} \\ K_1 x_{1m}^{\alpha_1 - \beta_1} & \text{(Freundlich) (6.42)} \end{cases}$$

Langmuir 式の場合,  $x_{1m}$  は二次方程式の正根として容易に計算できるが, Freundlich 式の場合は試行法が必要である。

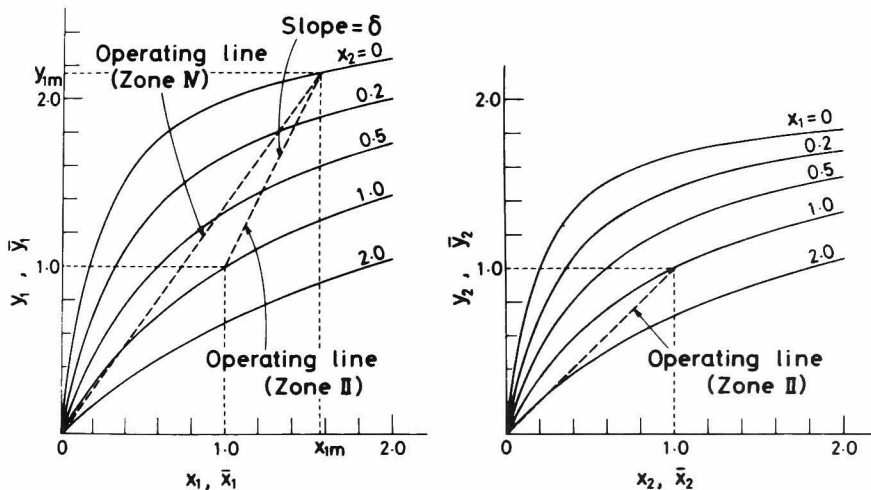


図 6.2 平衡関係と操作線, および  $x_{1m}$  の決定法

### 6.3.3 基礎方程式の解法

(第 II ゾーン)

線型推進力 (LDF) 近似を採用した場合の粒内拡散の速度式 (6.10), および境界条件 (6.13), (6.16) を無次元化すると次の式が得られる。

$$\frac{d\bar{y}_1}{d\theta} = \phi_f \delta (\bar{x}_1 - x_{1i}) = \frac{\phi_f \delta}{\zeta_1} (y_{1i} - \bar{y}_1) \quad (6.43)$$

$$\frac{d\bar{y}_2}{d\theta} = \bar{x}_2 - x_{2i} = \frac{1}{\zeta_2} (y_{2i} - \bar{y}_2) \quad (6.44)$$

ここで, 吸着塔長  $z$  一定として考えているので, 式 (6.13) 中の偏微分は式 (6.

43), (6.44) 中では常微分で置き換えられている。CP-LDF 法の基礎式も一括して表 6.2 に示されている。

式 (6.43), (6.44) に定形濃度分布の関係式 (6.37), (6.38) を代入して  $\bar{y}_1$ ,  $\bar{y}_2$  を消去し,  $\bar{x}_1$ ,  $\bar{x}_2$  について解くと次の式が得られる。

$$\bar{x}_1 = \frac{\zeta_1 x_{1i} + y_{1i} + \delta - 1}{\zeta_1 + \delta} \quad (6.45)$$

$$\bar{x}_2 = \frac{\zeta_2 x_{2i} + y_{2i}}{\zeta_2 + 1} \quad (6.46)$$

$y_{1i}$  と  $y_{2i}$  は平衡関係より  $x_{1i}$  と  $x_{2i}$  で表わされるので, 式 (6.45), (6.46) は  $\bar{x}_1$ ,  $\bar{x}_2$  と  $x_{1i}$ ,  $x_{2i}$  の関係を与えている。

実際に吸着塔の出口で測定されるのは  $\bar{x}_1$ ,  $\bar{x}_2$  であるので,  $\bar{x}_1$ ,  $\bar{x}_2$  を従属変数として基礎式 (6.43), (6.44) を解きたい。しかし, 式 (6.45), (6.46) の関係を利用して基礎式から  $x_{1i}$ ,  $x_{2i}$  を消去するのは一般的には困難である。そこで, 従属変数としては  $x_{1i}$ ,  $x_{2i}$  を採用する。

式 (6.45), (6.46) を  $\theta$  で微分し, 基礎式 (6.43), (6.44) に代入すると次の式が得られる。

$$\left(\zeta_1 + \frac{\partial y_{1i}}{\partial x_{1i}}\right) \frac{dx_{1i}}{d\theta} + \frac{\partial y_{1i}}{\partial x_{2i}} \frac{dx_{2i}}{d\theta} = \phi_f (y_{1i} - \delta x_{1i} + \delta - 1) \quad (6.47)$$

$$\frac{\partial y_{2i}}{\partial x_{1i}} \frac{dx_{1i}}{d\theta} + \left(\zeta_2 + \frac{\partial y_{2i}}{\partial x_{2i}}\right) \frac{dx_{2i}}{d\theta} = y_{2i} - x_{2i} \quad (6.48)$$

上の二つの式は  $x_{1i}$ ,  $x_{2i}$  を従属変数,  $\theta$  を独立変数とする連立常微分方程式で, Runge-Kutta-Gill 法で解くことができる。計算法の詳細については Appendix 6.1 に示した。

#### (第Ⅳゾーン)

第Ⅳゾーンの破過曲線は, 入口濃度を  $x_{1m}$  と考えれば一成分系の場合と同様な取り扱いが可能である。したがって, 前章で導出した解析解が適用できるが, 積分定数と二, 三のパラメータについては変更する必要がある。積分定数を決定するには, 図 6.1b に示した面積  $s_1$  と  $s_2$  が必要である。表 6.3 に最終的に得られた解析解とパラメータの定義式を示した。なお, 表中の式 (6.49a), (6.49b) で使

Table 6.3 Analytical Solutions for zone IV

(a) Langmuir	(b) Freundlich
Analytical Solutions	
$\begin{aligned} \theta_T - \frac{Y_{lm} X_T}{\phi_f \delta x_{lm}} &= \frac{Y_{lm}}{\phi_f \delta x_{lm}} \left[ \frac{1}{1-K} \ln X_{li} - \frac{K}{1-K} \ln(1-X_{li}) \right] \\ &\quad - \ln(K+(1-K)X_{li}) - \frac{K}{1-K} \ln K + 1 \\ &\quad + \frac{\zeta_2}{\phi_s (1+\zeta_2)} \left\{ \frac{K}{1-K} \ln X_{li} - \frac{1}{1-K} \ln(1-X_{li}) - 1 \right\} \\ &\quad - \frac{1}{x_{lm} (1+\zeta_2)} \{ (x_{lm}^{-1} - 1) s_2^{-s_1} \} \\ &\quad - \frac{Y_{lm} X_T}{\phi_f \delta x_{lm}} = \frac{Y_{lm}}{\phi_f \delta x_{lm}} \left\{ \frac{\beta}{\beta-1} \ln(X_{li}^{\beta-1} - 1) + 1 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta^2}{(1+\zeta_m)(\beta-1)} I_A + \frac{\zeta_2}{\phi_s (1+\zeta_2)} \left( \frac{1}{\beta-1} \ln(1-X_{li}^{1-\beta}) \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\zeta_m}{(1+\zeta_m)(\beta-1)} I_B + \frac{\zeta_m}{\phi_s (1+\zeta_2)} \left( \frac{1+\zeta_m}{\beta-1} \right) \{ \beta-1 + \frac{\beta}{\beta-1} (I_A + I_B) \} \right\} \end{aligned} \quad (6.49a)$	$- \frac{1}{x_{lm} (1+\zeta_2)} \{ (x_{lm}^{-1} - 1) s_2^{-s_1} \} \quad (6.49b)$
Conversion of $X_{li}$ to $\bar{x}_1$	
$\bar{x}_1 = \frac{x_{lm} \{ (\zeta_m K + 1) X_{li} + \zeta_m (1-K) X_{li}^2 \}}{(\zeta_m + 1) \{ K + (1-K) X_{li} \}} \quad (6.50a)$	$\bar{x}_1 = \frac{x_{lm} (\zeta_m X_{li} + X_{li}^\beta)}{\zeta_m + 1} \quad (6.50b)$
Definition of Parameters	
$I_A = \frac{1}{1-\beta} \left[ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{(2\beta-1)(3\beta-2)}{k!(k+1)^2 (1-\beta)^k} \{ k(\beta-1) + \beta \} \right],$	$I_B = \frac{1}{1-\beta} \left[ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{\beta (2\beta-1)(3\beta-2)}{k!(k+1)^2 (1-\beta)^k} \{ k(\beta-1) + 1 \} \right],$
$X_{li} = C_{li}^{1/C}, \quad \zeta_m = k_{fl} a_v / (k_{sl} a_v C_{lm}), \quad K = 1/(1+b C_{lm}), \quad \beta = \alpha_1^{-\beta} l$	

$I_A$  and  $I_B$  are shown graphically against  $\beta$  in chapter 5.



用されている無次元時間  $\theta_T$ , 無次元吸着塔長さ  $X_T$  は次式で定義される。

$$\theta_T = \theta / (1 + \zeta_2) \quad (6.51)$$

$$X_T = X / (1 + \zeta_2) \quad (6.52)$$

表 6.3 中の式 (6.49a), (6.49b) の導出法の詳細は Appendix 6.2 に示した。

#### 6.3.4 線型推進力 (LDF) 近似の有効性の検討

図 6.3 に Langmuir 式が成立する場合について, 定形濃度分布を仮定しない三つの設計法 (NCP-P, NCP-S, NCP-LDF 法) で計算した吸着塔内の濃度分布の例を示す。いずれの設計法によっても, 時間が経過するにつれて図 6.1a に示したような 5 つのゾーンから成る定形の濃度分布が形成される様子がうかがえる。NCP-LDF 法で計算した濃度分布は, NCP-S 法によって計算した濃度分布と良好な一致を示している。また, NCP-P 法で計算した濃度分布と比較しても大きな差異は見られない。

さらに, 平衡関係とパラメータの組み合わせを二, 三変えて, 三つの設計法で計算した濃度分布を比較したところ, いずれの場合も NCP-LDF 法による計算結果は NCP-S 法による計算結果と良好な一致を示した。また, NCP-LDF 法による計算結果と NCP-P 法による計算結果を比較しても大きな違いは認められなかった。したがって LDF 近似は, 表面拡散が支配的な系では非常に有効な近似法であること, また細孔拡散が支配的な場合にも近似的には用い得る近似法であることがわかった。

#### 6.3.5 定形濃度分布成立に必要な最小吸着塔長さの決定法

CP-LDF 法は定形濃度分布が成立している条件下においてのみ適用できる。したがって CP-LDF 法を適用する際には, あらかじめ定形濃度分布が成立するに必要な条件を明らかにしておく必要がある。そこで, NCP-LDF 法と CP-LDF 法によって計算した破過曲線を比較し, 定形濃度分布が成立するに必要な最小吸着塔長さを決定した。前章では, NCP-S 法と CP-S 法で計算した吸着帯の長さの比較から定型濃度分布成立に必要な最小吸着塔長を決定した。しかし, 二成分系の場合, 吸着帯の選び方, すなわち第 II ゾーンと第 IV ゾーンのいずれの吸着帯を選ぶか, あるいは第 1, 第 2 成分のいずれの吸着帯を選ぶかによって最小必要長

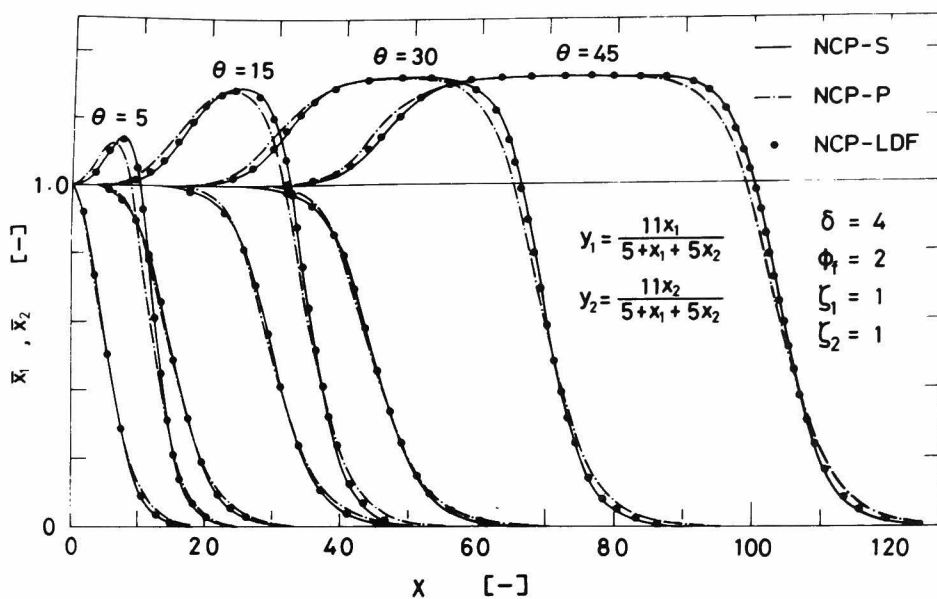


図 6.3 定形濃度分布を仮定しない三つの設計法で計算した吸着塔内の濃度分布

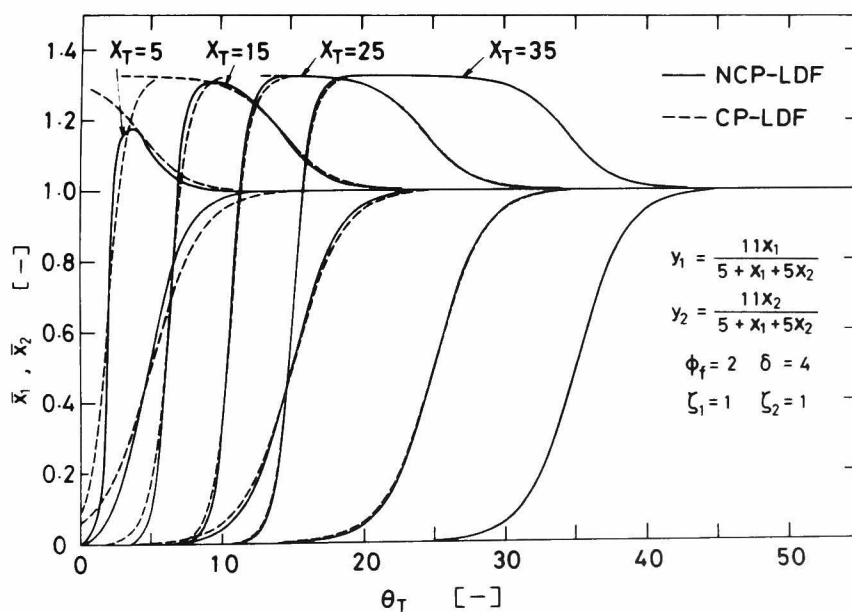


図 6.4 定形濃度分布を仮定しない設計法（NCP-LDF 法）と簡便設計法（CP-LDF 法）で計算した破過曲線の比較

さが異なる。そのため、吸着帯の長さの比較から最小長さを決定するのは困難である。そこで、ここでは以下の方法によって最小吸着塔長を決定した。

図 6.4 に、図 6.3 と同じパラメータの系について NCP-LDF 法と CP-LDF 法で計算した破過曲線の比較を示す。NCP-LDF 法で計算した破過曲線の成分 1 の最高濃度は吸着塔長が大きくなるにつれて増大し、やがて  $x_{1m}$  に到達する。成分 1 の最高濃度が  $x_{1m}$  に到達した塔長では、NCP-LDF 法による計算結果と CP-LDF 法による計算結果はほぼ一致し、定形濃度分布が成立していることを示している。しかし、成分 1 の最高濃度が  $x_{1m}$  に到達する塔長を厳密に決めるのは困難である。そこで一つの判定法として、成分 1 の最高濃度が  $0.99 x_{1m}$  に達したときの吸着塔長において定形濃度分布が成立したと考える。そしてその吸着塔長を  $(X_T)_{\min}$  と表わすことにする。そうすると、図 6.4 の場合、NCP-LDF 法で計算した破過曲線の  $X_T = 15$  における  $\bar{x}_1$  の最高値は  $0.99 x_{1m}$  にほぼ等しく、 $(X_T)_{\min} \cong 15$  となる。

このようにして、 $(X_T)_{\min}$  を種々のパラメータの組み合わせについて計算し、一成分系の場合のように図示しておけば便利である。しかし二成分系の場合、パラメータの数が非常に多いためにすべての場合を包含する図 5.11 のような図表を作成するのは困難である。したがって、与えられた操作条件に対して個々に  $(X_T)_{\min}$  の値を決定しなければならない。その場合、 $(X_T)_{\min}$  の決定に定形濃度分布の仮定を採用しない NCP-LDF 法が必要となるのでは、簡便法である CP-LDF 法の存在理由がなくなるので、CP-LDF 法のみで  $(X_T)_{\min}$  を決定する必要がある。

CP-LDF 法を定形濃度分布が成立していない吸着塔長で適用すると、図 6.4 に示すように、第Ⅱゾーンと第Ⅳゾーンの成分 1 の破過曲線が交叉する。しかし興味深いことに、交点における  $\bar{x}_1$  の値は NCP-LDF 法で計算した  $\bar{x}_1$  の値とほぼ一致する。そして、この交点における  $\bar{x}_1$  の値は  $X_T$  の増加とともに  $x_{1m}$  に接近している。いくつかパラメータの組み合わせを変えて同様の比較を行ったが、いずれの場合も同様の結果が得られた。この事実より、CP-LDF 法で計算した第Ⅱゾーンと第Ⅳゾーンの破過曲線の交点における  $\bar{x}_1$  の値を NCP-LDF 法による成分 1 の濃度の最高値と見なし、その値が  $0.99 x_{1m}$  に達したときの吸着塔長を定形濃度分布が成立するのに必要な最小の塔長  $(X_T)_{\min}$  と見なして差し支えないと考えられる。この判定法に従うと、CP-LDF 法のみによって  $(X_T)_{\min}$  を決定できる。

## 6.4 Langmuir 式が成立する場合の近似設計法

前節で導出した簡便設計法 (CP-LDF 法) において, 平衡関係が Langmuir 式で表わされる場合, 次の三つの場合には解析的に破過曲線を計算できることが見いだされた。

Case (i) : 成分 1 の流体境膜物質移動係数と粒子内物質移動係数が成分 2 のそれぞれの移動係数に等しい場合 ( $\phi_f = 1$  かつ  $\phi_s = 1$  の場合)

Case (ii) : 流体境膜中の物質移動速度が律速で, 両成分の流体境膜物質移動係数が等しい場合 ( $\zeta_1 = 0$ ,  $\zeta_2 = 0$  かつ  $\phi_f = 1$  の場合)

Case (iii) : 粒子内の物質移動が律速で, 両成分の粒子内物質移動係数が等しい場合 ( $\zeta_1 \rightarrow \infty$ ,  $\zeta_2 \rightarrow \infty$  かつ  $\phi_s = 1$  の場合)

### 6.4.1 第Ⅱゾーンにおける両成分の濃度の間の関係式

Cooney と Strusi<sup>4)</sup> は, 両成分の総括物質移動係数が等しい場合, 第Ⅱゾーンにおける  $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  の間には次の直線関係が成立するのを見いだした\*)

$$\bar{x}_1 = (1-x_{1m})\bar{x}_2 + x_{1m} \quad (6.53)$$

彼らが見いだした場合は本研究では Case (iii) に相当する。

さらに検討してみると, Case (i) と Case (ii) の場合にも  $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  の間に直線関係が成立するのが明らかになった。さらにいずれの場合にも, 吸着剤表面の濃度  $x_{1i}$  と  $x_{2i}$  の間にも次の直線関係が成立するのが見いだされた。

$$x_{1i} = (1-x_{1m})x_{2i} + x_{1m} \quad (6.54)$$

式 (6.53) および (6.54) の関係を利用すると解析的に破過曲線を計算できる。式 (6.53), (6.54) が基礎方程式 (6.43), (6.44) を満足することは,  $x_{1m}$  の計算に用いられる式 (6.41) を利用して証明できる。その詳細については Appendix 6.3 に示す。

### 6.4.2 解析解の導出

Case (i) :  $\phi_f = 1$  かつ  $\phi_s = 1$  の場合

粒子表面では平衡関係が成立しているので,  $y_{2i}$  と  $x_{1i}$ ,  $x_{2i}$  の間には平衡関係式 (6.3b) が成立する。 $x_{1i}$  は, 式 (6.54) の関係より  $x_{2i}$  で置き換えられるので,

---

\*) 文献 4) 中の Fig.2 中のパラメータ  $\alpha$  は  $1/\alpha$  の誤まりと思われる。また Fig.4 中の横軸は  $\alpha = 1$  以外は正しくないと思われる。

次に示すように  $y_{2i}$  は  $x_{2i}$  のみで表わされる。

$$y_{2i} = x_{2i} / \{\alpha + (1-\alpha)x_{2i}\} \quad (6.55)$$

ここで、 $\alpha$  は次式で定義される。

$$\alpha = P_1 + P_2 - 1 + (1 - P_2)x_{1m} \quad (6.56a)$$

あるいは

$$\alpha = (q_{10}/C_{10}) / (q_{1m}/C_{1m}) \quad (6.56b)$$

成分 2 についての基礎方程式 (6.44) と平衡関係を表わす式 (6.55) は、 $\alpha$  を Langmuir 式の分離係数と見なせば、添字 2 を除いて前章で示した一成分系の場合の基礎式に一致する。したがって、一成分系の場合に得られた解析解 (表 5.2 参照) がそのまま適用でき、 $x_{2i}$  と  $(\theta_T - X_T)$  の関係は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} \theta_T - X_T = & \frac{1}{1+\zeta_2} \left[ \frac{1}{1-\alpha} \ln x_{2i} - \frac{\alpha}{1-\alpha} \ln(1-x_{2i}) \right. \\ & \left. - \ln\{\alpha + (1-\alpha)x_{2i}\} - \frac{\alpha}{1-\alpha} \ln \alpha + 1 \right] \\ & + \frac{\zeta_2}{1+\zeta_2} \left\{ \frac{\alpha}{1-\alpha} \ln x_{2i} - \frac{1}{1-\alpha} \ln(1-x_{2i}) - 1 \right\} \quad (6.57) \end{aligned}$$

粒子表面濃度  $x_{2i}$  から吸着塔内の濃度  $\bar{x}_2$  への変換は、式 (6.46) と (6.55) を利用して次の式で行える。

$$\bar{x}_2 = \left\{ \zeta_2 x_{2i} + \frac{x_{2i}}{\alpha + (1-\alpha)x_{2i}} \right\} / (\zeta_2 + 1) \quad (6.58)$$

Case (ii) : 流体境膜抵抗が支配的 ( $\zeta_1 = 0$  かつ  $\zeta_2 = 0$ ) で  $\phi_f = 1$  の場合

この場合の解析解は、式 (6.57) で  $\zeta_2 = 0$  と置くと得られて次式のように書ける。

$$\theta - X = \frac{1}{1-\alpha} \ln \bar{x}_2 - \frac{\alpha}{1-\alpha} \ln(1-\bar{x}_2) + 1 \quad (6.59)$$

ここで式 (6.57) 中の  $x_{2i}$  は、式 (6.58) で  $\zeta_2 = 0$  と置いて得られる関係式を利用して  $\bar{x}_2$  に変換されている。

Case (iii) : 粒子内物質移動抵抗が支配的 ( $\zeta_1 \rightarrow \infty$  かつ  $\zeta_2 \rightarrow \infty$ ) で  $\phi_s = 1$  の場合

この場合の解析解は、式 (6.57) で  $\zeta_2 \rightarrow \infty$  と置けば得られる。また式 (6.58) より明らかなように、この場合は  $\bar{x}_2 = x_{2i}$  であるので、次の式が得られる。

$$\theta_s - X_s = \frac{\alpha}{1-\alpha} \ln \bar{x}_2 - \frac{1}{1-\alpha} \ln(1-\bar{x}_2) - 1 \quad (6.60)$$

ここで、 $\theta_s$ ,  $X_s$  は次式で定義される。

$$\theta_s = k_{s2} a_v (t - \frac{\varepsilon_b}{u} z) / \rho_b \quad (6.61)$$

$$X_s = k_{s2} a_v (q_{20}/C_{20}) (z/u) \quad (6.62)$$

Cooney と Strusi が用いたパラメータ  $\beta$  を  $\alpha/(1-\alpha)$  で置き換えると、式 (6.60) は彼らが得た解析解と一致する。

Case (i)~(iii)のいずれの場合にも  $\bar{x}_1$  に対する解析解が示されていないのは、 $\bar{x}_2$  がわかると  $\bar{x}_1$  は式 (6.53) を利用して計算できるからである。また第Ⅳゾーンの破過曲線は、表 6.3 中の式 (6.49a) を利用して行えるが、式 (6.53) の関係より次の積分定数は 0 と置くことができる。

$$(x_{1m}-1)s_2 - s_1 = 0 \quad (6.63)$$

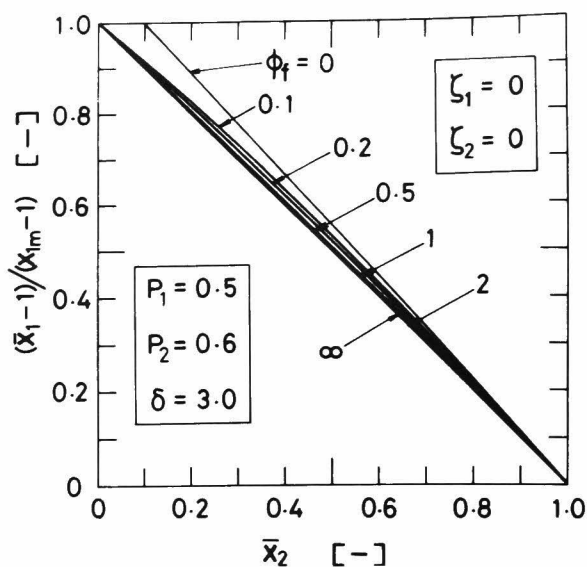
#### 6.4.3 解析解の一般的な場合への適用性の検討

本節で導出した解析解は三つの特殊な場合に対するものであるので、一般的な場合には適用できない。しかし、解析解が式 (6.53) で示される  $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  の関係に基いて導出されたことより判断して、第Ⅱゾーンにおいて近似的に  $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  の間に直線関係が成立するような場合には近似的に解析解が適用できると考えられる。そこで実際にそのような直線関係が成立する場合があるか否かを検討するために、CP-LDF法によって第Ⅱゾーンにおける  $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  の関係を計算した。

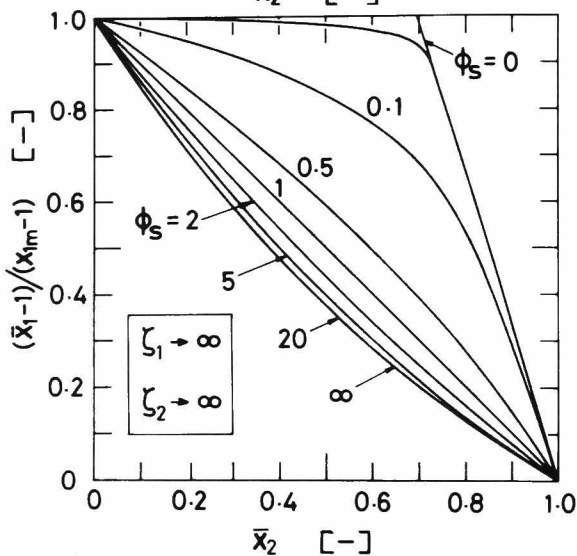
図 6.5a ~ 6.5c に、 $P_1 = 0.5$ ,  $P_2 = 0.6$ ,  $\delta = 3.0$  として CP-LDF法で計算した  $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  の関係を示す。図 6.5a は流体境膜の抵抗が支配的な場合 ( $\zeta_1 = 0$  かつ  $\zeta_2 = 0$ ) の計算結果であるが、 $\phi_f$  が 0.1 から  $\infty$  まで変化しても  $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  はほぼ直線関係にある。図 6.5b は粒子内の物質移動抵抗が支配的な場合 ( $\zeta_1 \rightarrow \infty$  かつ  $\zeta_2 \rightarrow \infty$ ) の結果であるが、この場合は、 $\phi_s$  の値が  $0.5 \leq \phi_s \leq 2$  の範囲内にあると近似的に  $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  に直線関係が成立すると見なせる。図 6.5c は両抵抗がいずれも無視できない場合の計算結果であり、 $\phi_f > 0.5$  かつ  $\phi_s > 0.5$  なら  $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  の間に近似的に直線関係が成立することを示している。

次に、 $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  の間に近似的に直線関係が成立した場合の破過曲線が実際に解析解で計算した破過曲線で近似できるのかどうかを検討した。そのために、図 6.5a ~ 6.5c に示した  $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  の関係を改めて破過曲線として点綴した。

(a) 流体境膜抵抗が支配的な場合 ( $\zeta_1 = 0, \zeta_2 = 0$ )



(b) 粒子内物質移動抵抗が支配的な場合 ( $\zeta_1 \rightarrow \infty, \zeta_2 \rightarrow \infty$ )



(c) 両抵抗ともに無視できない場合 (ただし  $\zeta_2 = 1$  としている)

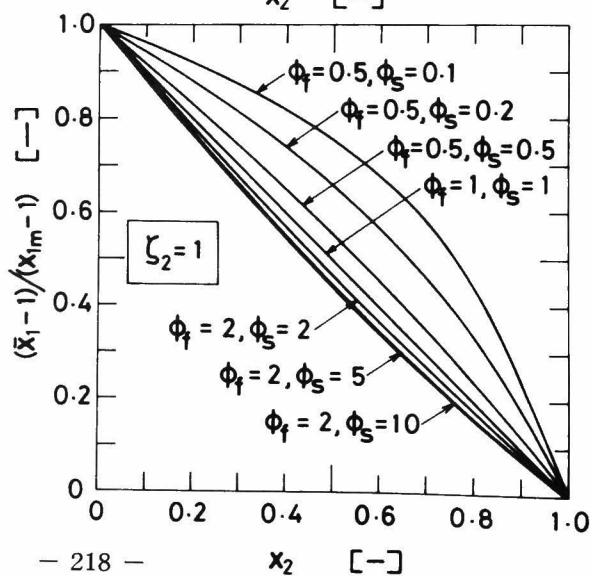
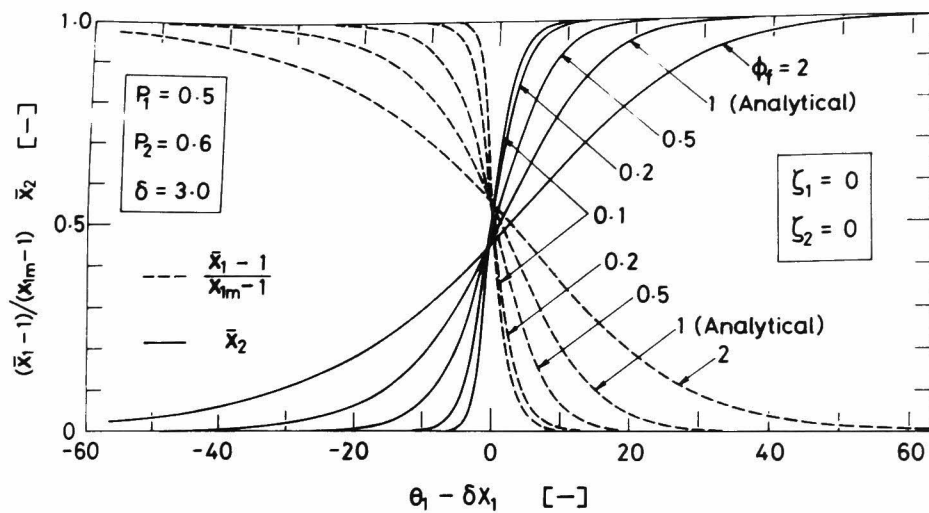
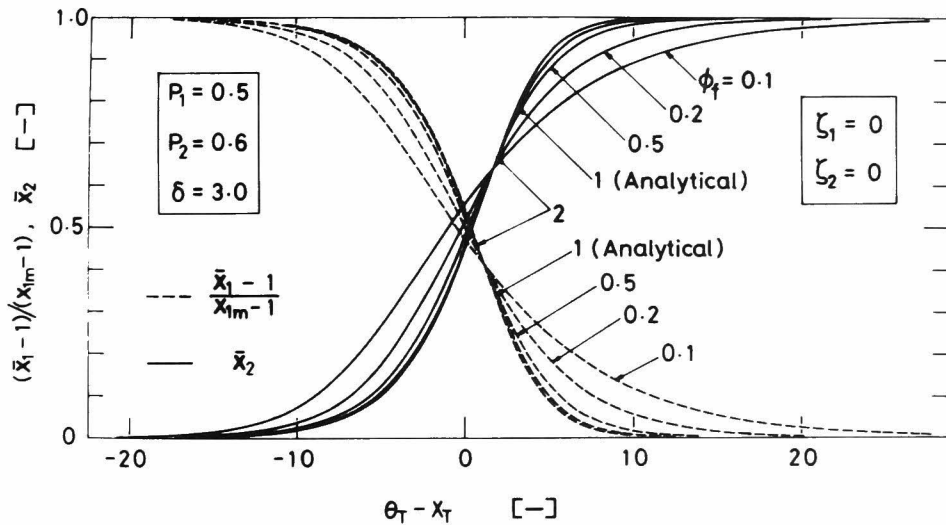


図 6.5 第Ⅱゾーンにおける  $\bar{x}_1$  と  $\bar{x}_2$  の関係



(a)  $k_{f1}$  を固定して  $\phi_f$  を変化させた場合



(b)  $k_{f2}$  を固定して  $\phi_f$  を変化させた場合

図 6.6 解析解と CP-LDF 法によって計算した破過曲線の比較  
(流体境膜抵抗が支配的な場合)



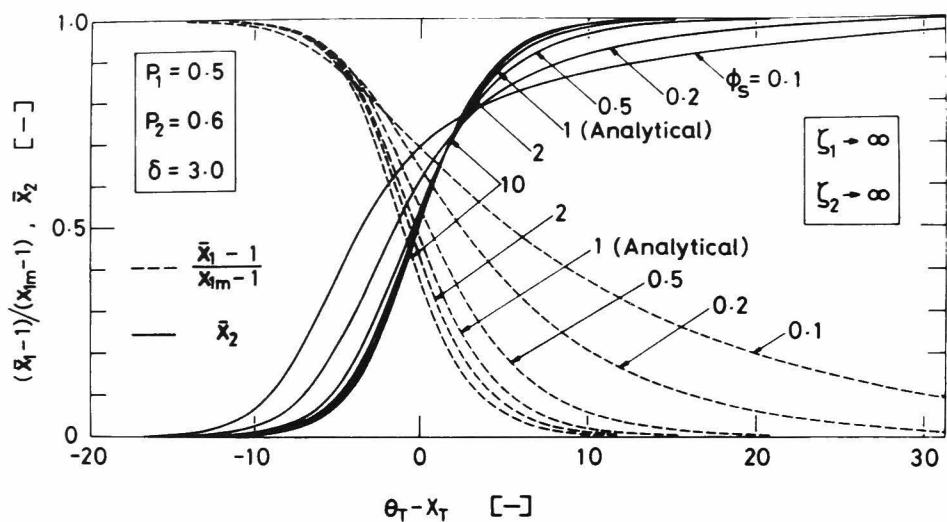


図 6.7 解析解と CP-LDF 法によって計算した破過曲線の比較  
(粒子内物質移動抵抗が支配的な場合,  $k_{s2}$  を固定して  $\phi_s$  の影響を検討している。)

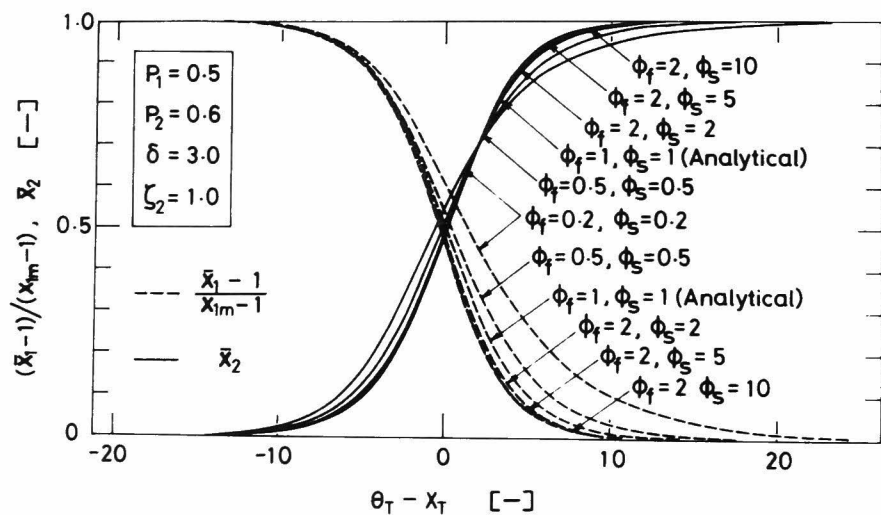


図 6.8 解析解と CP-LDF 法によって計算した破過曲線の比較  
(両抵抗ともに無視できない場合,  $k_{f2}, k_{s2}$  を固定して  $\phi_f, \phi_s$  の影響を検討している。)

いま、図 6.5a を破過曲線として点綴する場合を例にして考える。図 6.5a では  $\phi_f = k_{f1}/k_{f2}$  の影響が検討されているが、この図を破過曲線として点綴する場合、 $k_{f1}$  を固定して  $\phi_f$  を変化させるか、あるいは  $k_{f2}$  を固定して  $\phi_f$  を変化させるかによって二通りの点綴法が考えられる。図 6.6a は  $k_{f1}$  を固定して  $\phi_f$  を変化させた場合の破過曲線を、一方図 6.6b は  $k_{f2}$  を固定して  $\phi_f$  を変化させた場合の破過曲線を示している。ここで、図 6.6a 中の無次元パラメータ  $\theta_{f1}$  と  $X_{f1}$  は次式で定義されている。

$$\theta_{f1} = \frac{k_{f1} a_v (t - \frac{\varepsilon_b}{u} z)}{\rho_b (q_{10}/C_{10})} \quad (6.64)$$

$$X_{f1} = k_{f1} a_v (z/u) \quad (6.65)$$

図 6.6a と 6.6b を比較すると、 $k_{f2}$  を固定した図 6.6b では  $\phi_f$  が  $0.5 \leq \phi_f \leq 2.0$  の範囲にある破過曲線は解析解で十分近似されるのがわかる。しかし、 $k_{f1}$  を固定した図 6.6a では、 $\phi_f$  が少しでも 1 からはずれた場合の破過曲線は解析解では近似できない。図 6.5b と 6.5c を破過曲線として点綴する場合にも、 $k_{f2}$  と  $k_{s2}$  を固定して  $\phi_f$ ,  $\phi_s$  を変化させた場合の方が  $\phi_f$ ,  $\phi_s$  が多少 1 からはずれても解析解で良好に近似できたので、図 6.7 と図 6.8 には  $k_{f2}$  と  $k_{s2}$  を固定した場合の結果が示されている。

6 通りの平衡パラメータ  $P_1$ ,  $P_2$  について同様の検討を行ったところ、いずれの場合も図 6.6b ~ 6.8 と大同小異の結果が得られ、 $\phi_f$  と  $\phi_s$  が次の範囲内にある破過曲線は解析解で精度良く近似できた。

$$0.5 \leq \phi_f \leq 2.0, \quad 0.5 \leq \phi_s \leq 10 \quad (6.66)$$

しかしいずれの場合も、解析解は  $k_{f2}$  と  $k_{s2}$  を固定して  $\phi_f = 1$ ,  $\phi_s = 1$  と置いて用いられている。

一般的には  $k_{f1}$  と  $k_{f2}$  が 2 倍も異なる場合は極めて少ない。また  $k_{s1}$  と  $k_{s2}$  を比較すると、通常は  $k_{s1} > k_{s2}$  でかつ両者のオーダーが異なる場合は極めて希である。したがって、式 (6.66) の条件は通常は満足されるので、Langmuir 式で平衡関係が表わされる場合、本節で導出した解析解を近似的に適用してよい。

## 6.5 実 験

### 6.5.1 DBS-p-ニトロフェノール水溶液の活性炭吸着

#### 6.5.1.1 平衡関係および粒内拡散係数

4章で述べた方法によってDBSとp-ニトロフェノールの二成分水溶液のCAL活性炭に対する吸着平衡関係を決定したが、この場合DBSとp-ニトロフェノールを同時に定量しなければならないため、一成分水溶液の場合のように容易に濃度を決定することはできなかった。定量法の詳細についてはAppendix 6.4に示した。

図6.9a, 6.9bに決定された平衡関係を示す。DBS, p-ニトロフェノールいずれの成分についてもFreundlich式で相関できたが、DBSの実測値にはばらつきが見られる。これは、p-ニトロフェノールに比較してDBSの吸着速度が非常に遅いため、平衡に達したか否かの判定が困難であったためと考えられる。

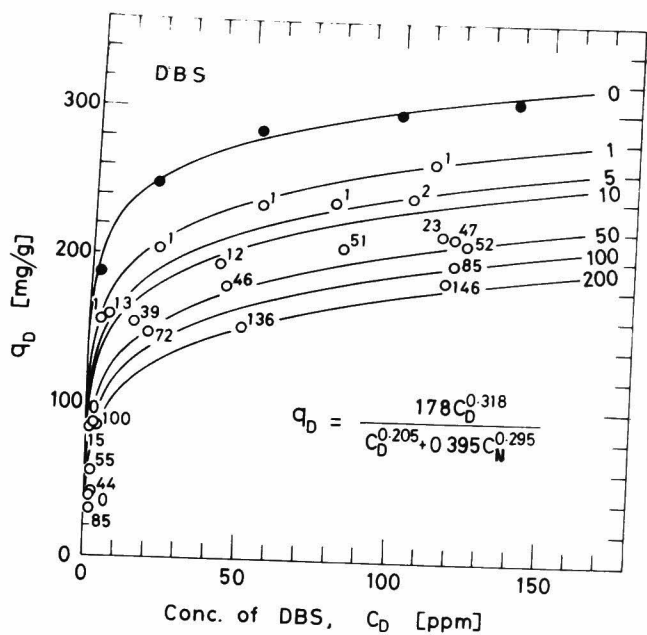
前章で述べたように、DBS, p-ニトロフェノール水溶液の粒内拡散の機構としては表面拡散が支配的と考えるのが適当であったので、4章で述べた方法によって個々の成分の表面拡散係数 $D_s$ を決定した。この場合、二成分を含んだ水溶液を用いて回分実験を行い、両成分の $D_s$ を同時に決定すべきであるが、希薄水溶液では二成分系の場合と一成分系の場合で得られる拡散係数には大差がない。<sup>10)</sup> ここでは、一成分のみを含んだ水溶液を用いて $D_s$ を決定した。また、 $D_s$ の値は液濃度によって変化するので、破過曲線を測定する場合と同程度の液濃度範囲で回分実験を行った。得られた $D_s$ の値を表6.4に示している。

#### 6.5.1.2 破過曲線の測定

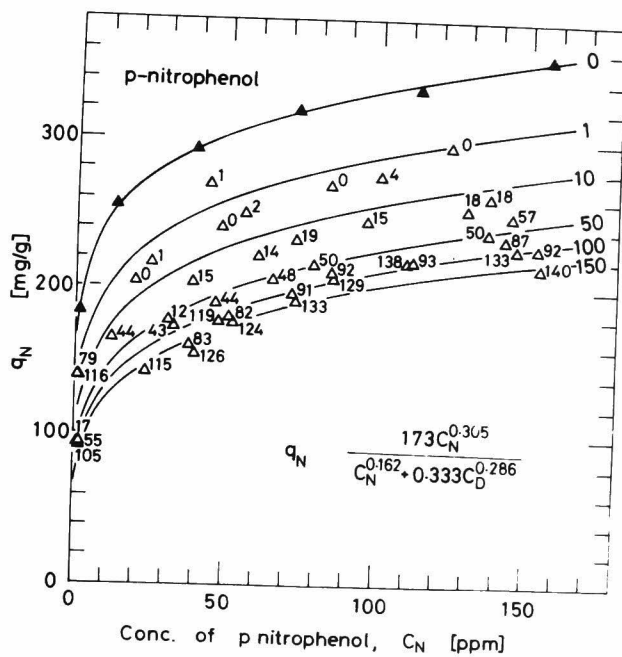
長さ約25 cmの吸着塔を4本直列に接続し、表6.4に示した二通りの実験条件(run 1とrun 2)下で破過曲線を測定した。run 2について得られた破過曲線を図6.10に示す。この図より、run 2では吸着塔長が100 cm程度になると定形濃度分布が成立すると予想される。

Run 2ではDBSが成分1に相当しているが、run 1ではp-ニトロフェノールが成分1となる。このように平衡関係がFreundlich式で表わされる場合には、いずれの成分でも成分1になり得る。これは、Freundlich式が成立すると、吸着塔入口濃度 $C_{j0}$ の選び方で両成分の吸着係数( $= q_{j0}/C_{j0}$ )の比を随意に変えることができるからである。

表6.4中に示された無次元パラメータ $\zeta_1, \zeta_2$ および $\phi_f$ は、Carberryの式<sup>1)</sup>で推算した $k_{f1}, k_{f2}$ を用いて計算している。



(a) DBS 側 (図中の数字は p-ニトロフェノール濃度  $C_N$  を表わす)



(b) p-ニトロフェノール側 (図中の数字は DBS 濃度  $C_D$  を表わす)

図 6.9 DBS-p-ニトロフェノール水溶液の CAL 活性炭に対する吸着平衡関係

Table 6.4 Experimental conditions and results

Run	1	2	3
component 1	PNP	DBS	benzene
component 2	DBS	PNP	toluene
z [cm]	25.3, 50.5 75.8, 100.9	25.0, 50.3 75.5, 100.5	29.0
u [cm/sec]	0.0364	0.0366	5.31
$\rho_b$ [g/cm <sup>3</sup> ]	0.39	0.40	0.41
C <sub>10</sub> [mg/l]	151	140	49.3
C <sub>20</sub> [mg/l]	48.9	50.9	35.8
D <sub>s1</sub> [cm <sup>2</sup> /sec]	$2.2 \times 10^{-8}$	$2.4 \times 10^{-10}$	$2.0 \times 10^{-5}$
D <sub>s2</sub> [cm <sup>2</sup> /sec]	$1.7 \times 10^{-10}$	$1.4 \times 10^{-8}$	$8.4 \times 10^{-6}$
$\zeta_1$ [ - ]	0.27	16.4	1.39
$\zeta_2$ [ - ]	11.1	0.20	1.02
$\phi_f$ [ - ]	1.59	0.63	1.04
z <sub>min</sub> [cm]	48.8	86.7	22.2

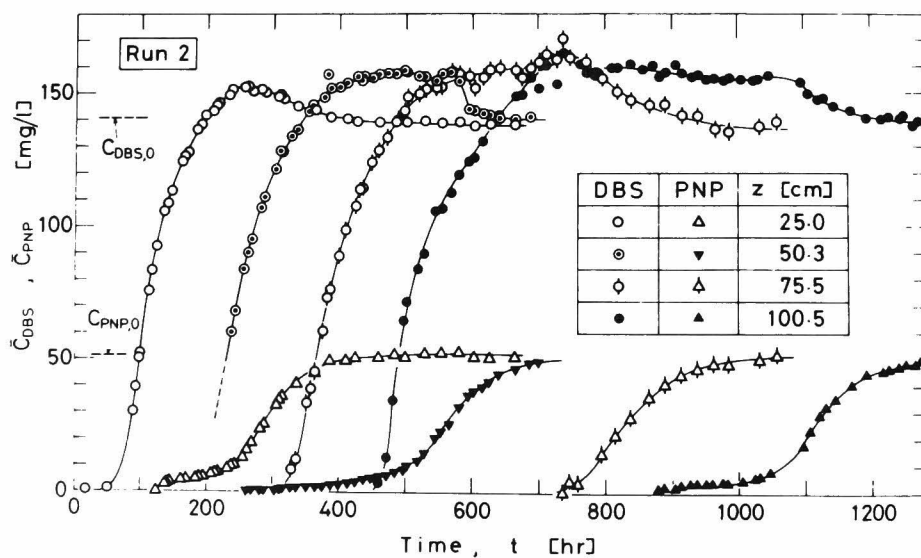


図 6.10 実測した破過曲線 ( run 2 )

## 6.5.2 ベンゼン・トルエン混合蒸気の活性炭吸着

### 6.5.2.1 実験装置および方法

実験に用いた装置の概略図を図 6.11 に示す。装置は主として吸着塔、蒸発器、流量制御部それに出口ガスの分析部から成っている。吸着塔はガラス製で、内径は 20.0 mm、一本の長さは約 25 cm である。蒸発器は底部にラシヒリングを充てんしたフラスコである。流量は高精度のマスフローコントロールバルブで制御した。蒸発器、吸着塔は  $30.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$  に制御された水槽に浸されている。

使用した活性炭は藤沢薬品製のヤシガラ炭 B-GG で、細孔表面積は  $844\text{m}^2/\text{g}$ 、みかけ密度は  $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ 、形状は球状で平均直径は  $0.336\text{cm}$  であった。

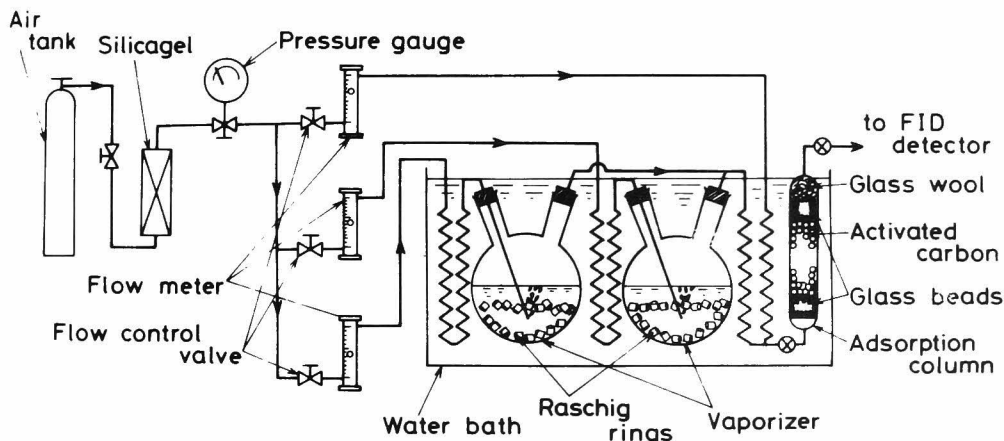


図 6.11 ベンゼン・トルエン蒸気混合物の吸着実験に用いた装置

実験は次の手順で行った。あらかじめ  $100^\circ\text{C}$  の乾燥器中で一昼夜以上乾燥しておいた活性炭を吸着塔に充てんする。そして真空ポンプで 2 時間程度脱気して、活性炭表面に吸着した不純物を取り除く。ボンベから導いた空気をシリカゲル充てん塔を通した後、三つの流路に分ける。そのうち二つの流路は、ベンゼンおよびトルエンの蒸発器を通過してそれぞれの蒸気で飽和される。その後、もう一つの流路と混合し吸着塔に導く。吸着塔出口で流出ガスをガスクロマトグラフで分析して破過曲線を測定する。三つの流路の空気流量を適当に調節すれば、入口濃度、流速を変化させることが可能である。

### 6.5.2.2 吸着平衡関係、粒内拡散係数および破過曲線の測定

吸着平衡を決定する場合には、活性炭の充てん高さを短かくし（約 10 cm とし

た)，かつ大きな流速を採用して破過曲線を測定した。完全に吸着が完了した後と実験開始前の吸着塔の重量の差 ( $\Delta W$ ) と，入口濃度  $C_{B0}$ ， $C_{T0}$  に平衡な吸着量  $q_{B0}$ ， $q_{T0}$  の間には次の式が成立する。

$$\Delta W = W_s (q_{B0} + q_{T0}) \quad (6.67)$$

ここで  $W_s$  は充てんした活性炭の質量を表わす。本実験ではトルエンが常に成分 2 に相当したので， $q_{T0}$  の値はトルエンの破過曲線を図積分して，次の式から計算できる。

$$q_{T0} = \frac{u \int_0^\infty (C_{T0} - \bar{C}_T) dt}{\rho_b z} \quad (6.68)$$

この式から得られる  $q_{T0}$  を式 (6.67) に代入すると  $q_{B0}$  が得られる。入口濃度  $C_{B0}$  と  $C_{T0}$  を適当に変化させてそれぞれの  $C_{B0}$ ， $C_{T0}$  に対応する  $q_{B0}$  と  $q_{T0}$  を測定し， $C_{B0}$ ， $C_{T0}$  に対して点綴すると図 6.12a，6.12b が得られた。なお，図では添字 0 は省略されている。図中の実線は Langmuir 式で近似した関係を表わしているが，実測値とまざまざの一致を示している。

表面拡散係数  $D_s$  は，ベンゼン，トルエンの一成分の破過曲線を定形濃度分布が成立している条件下で実測し，河添ら<sup>13)</sup>の方法によって決定した。得られた  $D_s$  の値は表 6.4 に示している。

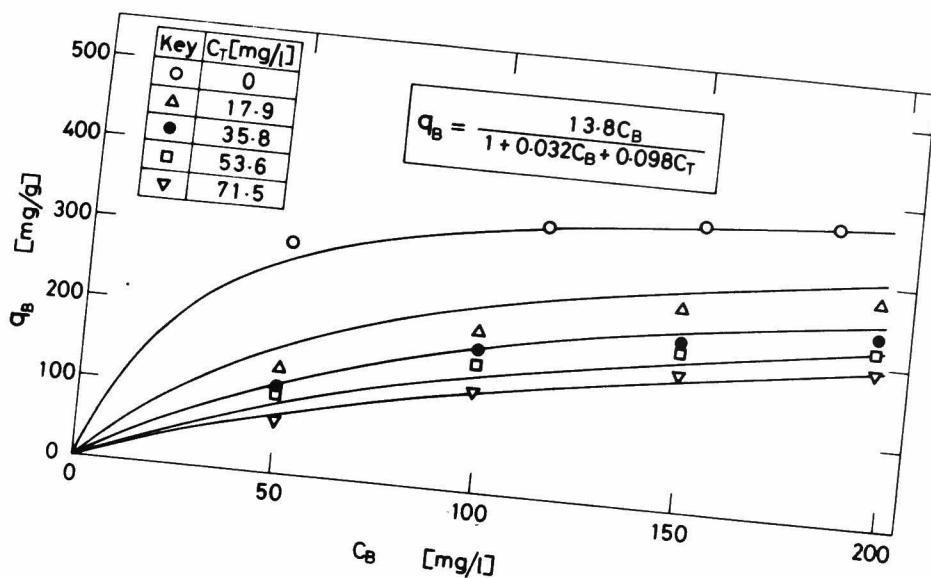
定形濃度分布が成立した状態の破過曲線は，吸着塔を二本直列に接続して活性炭の層高を十分大きくするとともに流速を小さくして測定した。この場合の実験条件 (run 3) も表 6.4 に示している。run 3 の  $\phi_f$ ， $\zeta_1$ ， $\zeta_2$  は，Chu ら<sup>5)</sup>の式で計算した  $k_{f1}$  と  $k_{f2}$  を用いて計算した。

## 6.6 計算結果と実測値の比較および考察

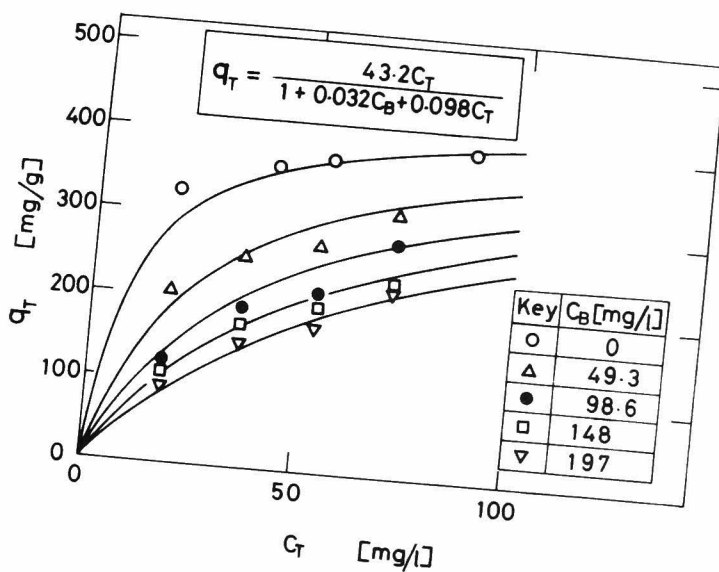
### 6.6.1 定形濃度分布成立に必要な吸着塔長さ

Run 1 ～ 3 について定形濃度分布が成立するのに必要な吸着塔長  $z_{min}$  を 6.3 節で述べた方法に従って決定した。その結果を表 6.4 に示している。run 1 では 2 塔目 ( $z = 50.5 \text{ cm}$ ) ですでに定形濃度分布が成立しているが，run 2 では 4 塔目 ( $z = 100.5 \text{ cm}$ ) でないと定形濃度分布が成立していない。run 3 の吸着塔長 ( $z = 29.0 \text{ cm}$ ) は  $z_{min}$  ( $= 22.2 \text{ cm}$ ) より大きく，この塔長で十分定形濃度分布は成立していると考えられる。

後  
部



(a) ベンゼン側



(b) トルエン側

図 6.12 ベンゼン-トルエン混合蒸気の活性炭 (B-GG) に対する吸着平衡関係



### 6.6.2 計算結果と実測値の比較

定形濃度分布が成立していると考えられる塔長で、実測した破過曲線と CP-LDF 法で推定した破過曲線を比較した。その結果を図 6.13 ~ 6.15 に示す。run1 と run 2 では、4 塔目 ( $z \approx 100\text{cm}$ ) で実測値と計算線を比較している。図中の実線は、実測した吸着平衡関係と表 6.4 中に示した  $D_s$  の値を用いて推定した破過曲線である。

図 6.13 は run 1 に対する結果である。成分 2 に相当する DBS については実測値と計算値は非常に良い一致を示す。しかし p-ニトロフェノールについては、第 IV ゾーンに対応する計算線が実測値より時間の小さい方向へずれる。しかし、両者の破過曲線の形状はよく似ている。前章でも述べたように、破過曲線の形状は主として  $k_f$ ,  $D_s$ ,  $R$  の値で決まり、吸着帯の移動速度は平衡関係で決まる。したがって、p-ニトロフェノールの破過曲線の実測値と計算値が一致しない原因は平衡関係の不確かさによると考えられる。一般的に言って、多成分系の液相吸着では信頼性のある平衡関係を得るのは非常に難しい。さらに、本研究の場合のように両成分の粒内拡散係数が大きく異なる場合には一層難しい。

図 6.14 は run 2 に対する結果を示している。この場合も、成分 1 に相当する DBS の破過曲線については実測値と計算値の一致は良好である。しかし p-ニトロフェノールについては、run 1 のように計算値が実測値より時間の小さい方向へずれるだけでなく、両者の破過曲線の形状が大きく異なる。先に述べたように、破過曲線の形状は  $k_f$ ,  $R$ ,  $D_s$  によって決まる。 $k_f$  と  $R$  は実験条件が与えられると決まるので、いま破過曲線の形状に影響を及ぼすのは  $D_s$  だけである。したがって計算値が実測値よりも急勾配で立ち上がるのは、破過曲線の計算に用いた  $D_s$  (回分吸着で得られた  $D_s$ ) が大き過ぎることを意味している。しかし run 1 の第 IV ゾーンにおける p-ニトロフェノールについては、計算した破過曲線と実測した破過曲線の形状はよく似ており、回分実験で得られた  $D_s$  の値は妥当な大きさであった。これらの事実を総合すると、第 II ゾーンにおいては、p-ニトロフェノールの吸着速度 (粒内拡散速度) は、吸着速度が非常に遅い DBS の影響を受け、回分吸着の結果から予想されるよりずっと遅くなると考えられる。

そこで run 2 の第 II ゾーンについて、p-ニトロフェノールの  $D_s$  の値をどの程度まで小さくすれば実測値と計算した破過曲線の形状が類似してくるかを検討した。その結果を図 6.14 中の破線で示している。 $D_s$  として回分吸着で得られた値を用い

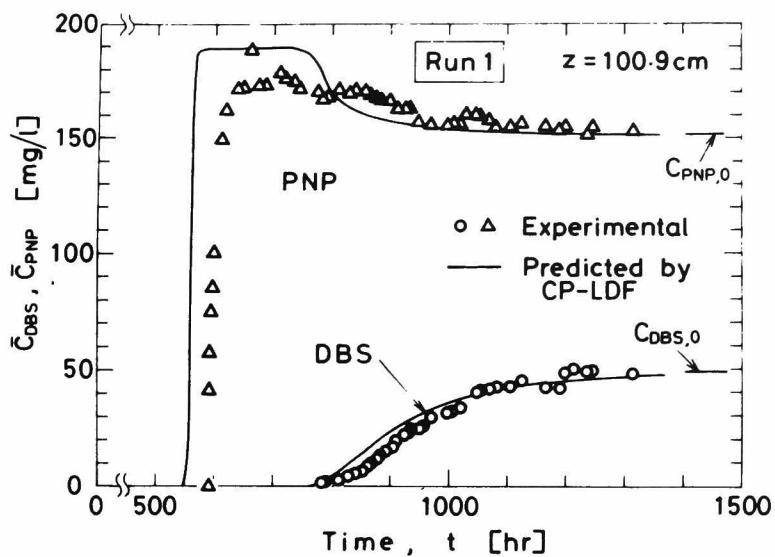


図 6.13 実測値と簡便設計法 (CP-LDF 法) で推定した破過曲線の比較 (run 1)

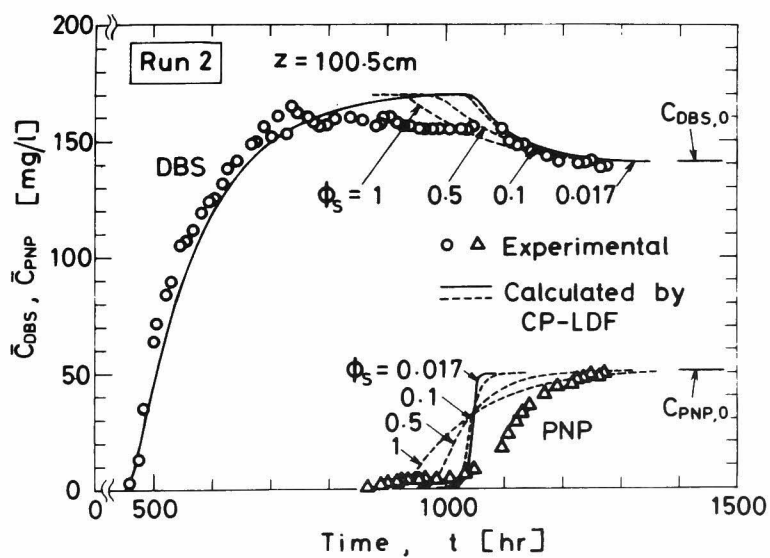


図 6.14 実測値と CP-LDF 法で推定した破過曲線の比較 (run 2)

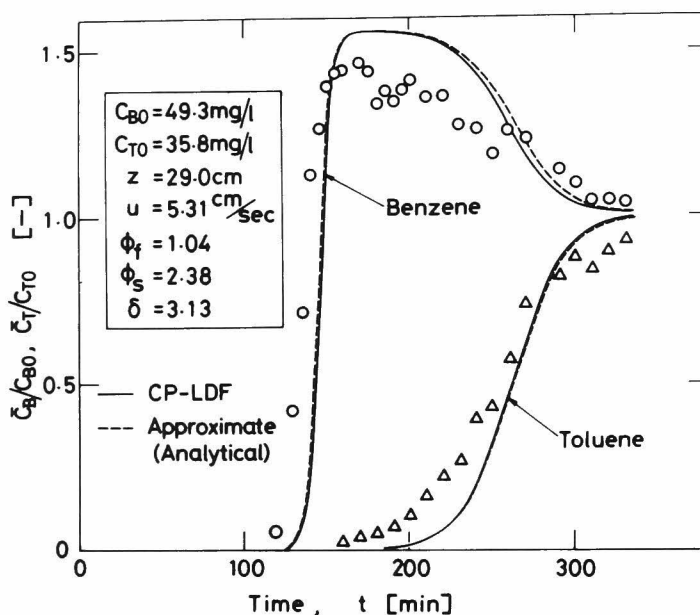


図 6.15 実測値と CP-LDF 法および解析解で推定した破過曲線の比較 ( run 3 )

たときの両成分の  $D_s$  の比  $\phi_s$  は 0.017 である。いま DBS の  $D_s$  の値を固定して  $\phi_s = 0.1, 0.5, 1$  と p-ニトロフェノールの  $D_s$  を小さくして行くと、計算した破過曲線の形状はゆるやかになり、 $\phi_s = 0.5 \sim 1$  程度で実測値とはほぼ同様の形状を持つようになる。このように、実測値と計算した破過曲線が同じような形状を持つためには両成分の  $D_s$  の値をほぼ等しくしなければならない。このことより、両成分の吸着速度が大きく異なる場合、第Ⅱゾーンにおける吸着速度は小さな拡散係数を持った方の成分によって支配されると予想される。しかし、この現象を解明するには置換吸着が起こる場合の拡散の機構についてより詳細な検討が必要である。これは今後の検討課題である。

図 6.15 は run 3 に対する結果を示している。ベンゼンの高濃度領域で若干の差異が認められるが、計算値と実測値はまずまずの一致を示しており、CP-LDF 法が有効であることがわかる。run 3 においては  $\phi_f = 1.04$ 、 $\phi_s = 2.38$  であり、(6.66) 式に示した条件が満足されるので、6.4 節で導出した解析解が近似的に適用できる。解析解で計算した破過曲線を図 6.15 中の破線で示しているが、破線は実線とほとんど一致している。このように、平衡関係が Langmuir 式で表わされる場

合には、計算の容易な解析解を CP-LDF 法の代りに十分適用できる。

## 結 言

- (1) 定形濃度分布と線型推進力の近似を採用して二成分系の固定層吸着塔を設計する簡便法を提出した。この方法は、粒子内の拡散抵抗と流体境膜中の物質移動抵抗のいずれをも考慮に入れて導出されている。線型推進力の近似を採用しない厳密な設計法とその近似を採用する設計法を比較したところ、簡便法の導出に際して採用された線型推進力の近似は、表面拡散が支配的な場合には非常に精度の良い近似であること、また細孔拡散が支配的な場合にも十分用い得る近似であることが明らかになった。さらに、簡便法を適用するにはあらかじめ定形濃度分布が成立するのに必要な条件を明らかにしておかねばならないが、簡便法のみでその条件を見出し得ることが明らかになった。
- (2) 平衡関係が Langmuir 式で表わせる場合には、簡単に破過曲線を計算できる解析解が得られた。この解析解は、本来は三つの特殊な場合に対して導かれたものであるが、通常の実験条件下では適用可能であることが明らかになった。
- (3) DBS と p-ニトロフェノールの二成分水溶液、およびベンゼン-トルエン蒸気混合物を活性炭吸着塔に連続的に流して得られた破過曲線と、簡便法で計算した破過曲線を比較した。DBS とベンゼン-トルエン系については実測値と計算値は良好な一致を示した。しかし、二成分が共存する第Ⅱゾーンにおける p-ニトロフェノールについては、計算した破過曲線は実測した破過曲線よりはるかに急勾配で立ち上がった。そして計算線と実測した破過曲線の形状を一致させるためには、p-ニトロフェノールの粒内拡散係数を DBS のそれと同程度の値にまで減少させる必要があった。このことより、両成分の粒内拡散係数が大きく異なる場合には、小さい方の拡散係数を持った成分によって第Ⅱゾーンにおける吸着（脱着）速度が支配されると考えられる。
- (4) ベンゼン-トルエン系の吸着平衡関係は Langmuir 式で表わされたので、解析解で破過曲線を計算したところ、実測値と良好な一致を示し、解析解の有効性が実証された。

〔 Appendix 6.1 〕 CP-LDF 法による第Ⅱゾーンの計算法

式(6.47), (6.48)を  $dx_{1i}/d\theta$  と  $dx_{2i}/d\theta$  について解くと次の式が得られる。

$$dx_{1i}/d\theta = (H_1 G_2 - G_1 H_2) / (F_1 G_2 - G_1 F_2) \quad (6A.1)$$

$$dx_{2i}/d\theta = (F_1 H_2 - H_1 F_2) / (F_1 G_2 - G_1 F_2) \quad (6A.2)$$

ここで,  $F_1, F_2, G_1, G_2$  は次の式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} F_1 &= \zeta_1 + \partial y_{1i} / \partial x_{1i}, & F_2 &= \partial y_{2i} / \partial x_{1i} \\ G_1 &= \partial y_{1i} / \partial x_{2i}, & G_2 &= \zeta_2 + \partial y_{2i} / \partial x_{2i} \\ H_1 &= \phi_f(y_{1i} - \delta x_{1i} + \delta - 1), & H_2 &= y_{2i} - x_{2i} \end{aligned} \right\} \quad (6A.3)$$

式(6A.1), (6A.2)の初期条件は  $\theta = \theta_0$  で  $x_{1i} = x_{1m}, x_{2i} = 0$  である(図6.1b参照)。しかし, この初期条件を式(6A.1), (6A.2)に代入すると, 両式の右边はともに0となり積分を始めることができない。そこで,  $x_{2i}$ の初期値を0とせずに小さな値(ここでは  $10^{-5}$ を採用した)で置き換えてから積分を開始した。この場合,  $x_{2i} = 10^{-5}$ に対応する  $x_{1i}$ の値が必要となるが, それは次の手順で決定できる。

式(6A.1)を(6A.2)で辺々除すと次式が得られる。

$$dx_{1i}/dx_{2i} = (H_1 G_2 - G_1 H_2) / (F_1 H_2 - H_1 F_2) \quad (6A.4)$$

この式に  $x_{1i} = x_{1m}, x_{2i} = 0$  を代入すると  $0/0$  となるが, L'Hospital の定理を適用すると極限值が得られる。その値を  $dx_{1i}/dx_{2i}$ の初期値として Runge-Kutta-Gill 法を適用すると,  $x_{2i} = 10^{-5}$ に対応する  $x_{1i}$ の値を決定できる。Freundlich 式の場合, 式(6A.4)において  $x_{2i} = 0$  と置くと  $\partial y_{2i} / \partial x_{2i} \rightarrow \infty, \partial y_{1i} / \partial x_{2i} \rightarrow -\infty$  になるので, あらかじめ  $0 < x_{2i} < 10^{-5}$  の範囲で平衡関係を直線近似しておいてから L'Hospital の定理を適用した。

修正した初期条件の下に式(6A.1)と(6A.2)を解くと,  $x_{1i}, x_{2i}$  と  $\theta_{NS}$ の関係が得られる(図6.1b参照)。 $x_{1i}, x_{2i}$  は式(6.45), (6.46)を用いて  $\bar{x}_1, \bar{x}_2$  に変換できる。積分定数  $\theta_0$  は次に示す成分2に対する総括物質収支式から決定できる。

$$\int_0^\infty (1 - \bar{x}_2) d\theta = \int_0^1 \theta d\bar{x}_2 = \theta_0 + \int_0^1 \theta_{NS} d\bar{x}_2 = X \quad (6A.5)$$

この式を  $\theta_0$  について解くと

$$\theta_0 = X - \int_0^1 \theta_{NS} d\bar{x}_2 = X - s_2 \quad (6A.6)$$

となり、図 6.16 に示した面積  $s_2$  を計算すれば  $\theta_0$  を決定できる。このようにして  $\bar{x}_1$ ,  $\bar{x}_2$  と  $\theta (= \theta_0 + \theta_{NS})$ ,  $X$  の関係が得られる。

ここで示した計算法は、三成分系以上の場合でも定形濃度分布が成立する場合には適用できる。

## [ Appendix 6.2 ] CP-LDF 法による第Ⅳゾーンの計算法

第Ⅳゾーンにおける基礎式は次のように書くことができる。

$$\frac{d\bar{y}_1}{d\tau} = \bar{x}_1 - x_{1i} = (y_{1i} - \bar{y}_1) / \zeta_m \quad (6A.7)$$

ここで  $\bar{x}_1 = \bar{c}_1 / C_{1m}$ ,  $x_{1i} = c_{1i} / C_{1m}$ ,  $\bar{y}_1 = \bar{q}_1 / q_{1m}$ ,  $y_{1i} = q_{1i} / q_{1m}$  であり、 $\zeta_m$  と  $\tau$  は次式で定義される。

$$\zeta_m = \frac{k_{f1} a_v}{k_{s1} a_v (q_{1m} / C_{1m})} = \frac{\phi_f \delta \zeta_2}{\phi_s} \frac{y_{1m}}{x_{1m}} \quad (6A.8)$$

$$\tau = \frac{k_{f1} a_v (t - \frac{\varepsilon_b}{u} z)}{\rho_b (q_{1m} / C_{1m})} = \phi_f \delta \theta y_{1m} / x_{1m} \quad (6A.9)$$

定形濃度分布の関係を表わす式 (6.40) は次のように書き改められる。

$$\bar{y}_1 = \bar{x}_1 \quad (6A.10)$$

$x_{1i}$  と  $y_{1i}$  を用いると平衡関係は次の式で表わせる。

(a) Langmuir Eq.:

$$y_{1i} = \frac{x_{1i}}{K + (1-K)x_{1i}} \quad (6A.11)$$

(b) Freundlich Eq.:

$$y_{1i} = x_{1i}^\beta \quad (6A.12)$$

ただし、 $K = 1 / (1 + b_1 C_{1m})$  である。

式 (6A.7), (6A.10), (6A.11) および (6A.12) 式は、第 5 章で CP-LDF 法を導いた場合とまったく同様に積分できて次の式が得られる。

(a) Langmuir Eq.:

$$\begin{aligned} \tau = & \frac{1}{1-K} \ln x_{1i} - \frac{K}{1-K} \ln (1-x_{1i}) - \ln \{K + (1-K)x_{1i}\} \\ & + \zeta_m \left\{ \frac{K}{1-K} \ln x_{1i} - \frac{1}{1-K} \ln (1-x_{1i}) \right\} + A_1 \end{aligned} \quad (6A.13)$$

(b) Freundlich Eq.:

$$\tau = \frac{\beta}{\beta-1} \ln(x_{1i}^{\beta-1} - 1) + \frac{\zeta_m}{\beta-1} \ln(1 - x_{1i}^{1-\beta}) + A_2 \quad (6A.14)$$

積分定数  $A_1$ ,  $A_2$  は, 成分 1 の総括物質収支式から決定できる。

$$u C_{10} \int_0^\infty (1 - \bar{x}_1) dt = z (\rho_b q_{10} + \varepsilon_b C_{10}) \quad (6A.15)$$

この式を無次元化して整理すると次の式が得られる。

$$\int_0^1 \tau d\bar{x}_1 = \phi_f x - \frac{\phi_f \delta}{y_{1m}} \{ (x_{1m} - 1) s_2 - s_1 \} \quad (6A.16)$$

式 (6A.16) に式 (6A.13), (6A.14) を代入し, 左辺の積分を実行すると  $A_1, A_2$  が決定できる。 $\zeta_m$ ,  $\tau$  が式 (6A.8), (6A.9) で表わせる点に注意して, 得られた式を整理すると表 6.3 中の式 (6.49a) と (6.49b) が得られる。

〔 Appendix 6.3 〕 式 (6.53), (6.54) が基礎式の解であることの証明

Case (i):  $\phi_f = 1$ ,  $\phi_s = 1$  の場合

$x_{1i}$  と  $x_{2i}$  の関係を与える基礎式 (6A.4) を,  $\phi_f = 1$ ,  $\phi_s = 1$  と置いて整理すると次の式が得られる。

$$\begin{aligned} & x_{2i} (1 - x_{2i}) \frac{dv}{dx_{2i}} \\ &= \frac{(\zeta_1 G + \delta) \Psi(v)}{\delta [\zeta_1 G \{ (1 - P_2)v + (1 - P_1) \} + \{ \delta (1 - P_2)v + (1 - P_1) \}]} \quad (6A.17) \end{aligned}$$

ここで,  $v$ ,  $\Psi(v)$ ,  $G$  は次の式で定義されている。

$$v = (1 - x_{1i}) / (1 - x_{2i}) \quad (6A.18)$$

$$\Psi(v) = \delta (1 - P_2) v^2 + (P_2 - P_1 \delta) v - (1 - P_1) \quad (6A.19)$$

$$G = (1 - P_2) x_{1i} + (1 - P_1) x_{2i} + P_1 + P_2 - 1 \quad (6A.20)$$

式 (6.54) を改めて書くと

$$x_{1i} = (1 - x_{1m}) x_{2i} + x_{1m} \quad (6.54)$$

この式を式 (6A.17) に代入すると,  $v = 1 - x_{1m}$  となることより左辺は 0 になる。したがって  $\Psi(1 - x_{1m}) = 0$  となることが証明できれば式 (6.54) は基礎式 (6A.4) の解となる。

$\varphi(1-x_{1m})$  は次のように表わせる。

$$\varphi(1-x_{1m})$$

$$= \delta(1-P_2)x_{1m}^2 + \{\delta(P_1+2P_2-2)-P_2\}x_{1m} + (1-\delta)(P_1+P_2-1) \quad (6A.21)$$

ところで、 $x_{1m}$  は式 (6.41) より計算される。そこで式 (6.41) を整理したところ、 $x_{1m}$  は次の二次方程式を満足することがわかった。

$$\delta(1-P_2)x_{1m}^2 + \{\delta(P_1+2P_2-2)-P_2\}x_{1m} + (1-\delta)(P_1+P_2-1) = 0 \quad (6A.22)$$

この式より  $\varphi(1-x_{1m})=0$ ，すなわち (6A.17) 式の右辺 = 0 であることが示されるので、式 (6.54) は基礎式 (6A.4) の解であることが証明される。

式 (6.54) が解であることがわかると、式 (6.53) も解であることは容易に証明できる。

ここでは Case (i) の場合の証明のみを示したが、式 (6A.17) で  $\zeta_1 = 0$  と置けば Case (ii) の、 $\zeta_1 \rightarrow \infty$  と置けば Case (iii) の基礎式が得られるので、三つの場合について証明されたことになる。

#### [ Appendix 6.4 ] DBS と p-ニトロフェノールの同時定量法

一般に、ある波長  $\lambda$  における一成分水溶液の吸光度  $E_\lambda$  と溶質の濃度  $C$  の間には Lambert-Beer の法則が成立する。

$$E_\lambda = a_\lambda C \quad (6A.23)$$

ここで  $a_\lambda$  は吸光係数で、溶質によって決まる定数である。ところが、化学的条件によっては  $a_\lambda$  が変化する場合がある。いま同時定量しようとしている二成分のうち、p-ニトロフェノールの吸光係数  $a_N$  は pH の影響を受ける。<sup>14)</sup>

図 6A.1 に、p-ニトロフェノール濃度  $C_N$  を 25.1 mg/ℓ に固定し、pH を変化させて測定した吸光曲線を示した。pH は Clark-Lubs 緩衝液により調節した。図中には DBS 濃度  $C_D = 25.0$  mg/ℓ の水溶液の吸光曲線も示されている。この図からわかるように p-ニトロフェノールの吸光曲線は pH により大きく変化する。しかし、347nm の波長では吸光度は一定（この点を等吸収点と呼ぶ）であり、かつこの波長では DBS の吸光度は 0 である。したがって、347nm で二成分水溶液の吸光度を測定すると、p-ニトロフェノールの濃度  $C_N$  が決定できる。DBS 濃度  $C_D$  を決定するには、DBS が最大の吸収を示す 224.5 nm の波長を利用すればもっとも精度が良い。しかし 224.5 nm では、p-ニトロフェノールの吸光係数は pH により



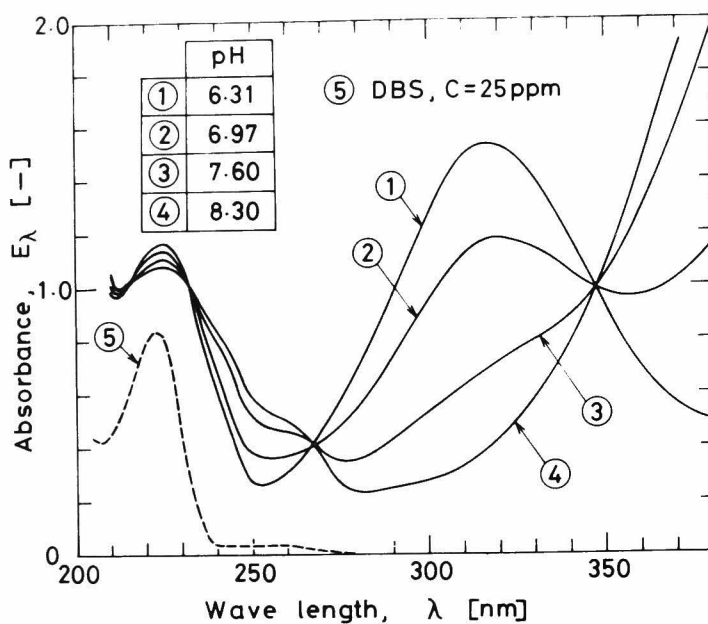


図 6A.1 p-ニトロフェノール水溶液の吸光曲線の pH による変化

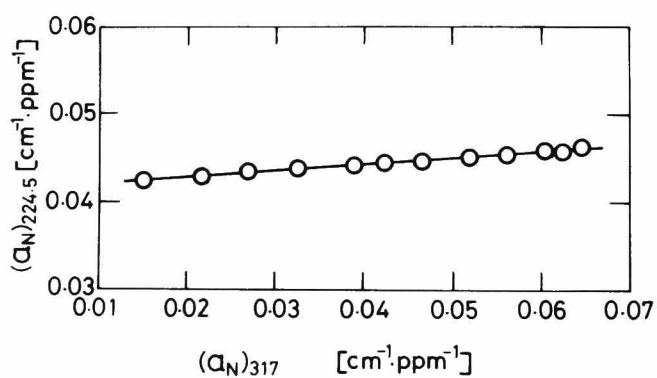


図 6A.2 p-ニトロフェノールの吸光係数  $(a_N)_{224.5}$  と  $(a_N)_{317}$  の関係

変化する。そこで、次のような手順で DBS の濃度を決定した。

347nm, 224.5nm の他に 317nm においても吸光度を測定した。それぞれの波長における吸光度と  $C_N$ ,  $C_D$  の間には次の式が成立する。

$$E_{347} = (a_N)_{347} C_N \quad (6A.24)$$

$$E_{317} = (a_N)_{317} C_N \quad (6A.25)$$

$$E_{224.5} = (a_N)_{224.5} C_N + (a_D)_{224.5} C_D \quad (6A.26)$$

式(6A.24)より  $C_N$  はただちに決定できる。

$$C_N = E_{347} / (a_N)_{347} \quad (6A.27)$$

式(6A.26)を  $C_D$  について解くと次式が得られる。

$$C_D = \frac{E_{224.5} - (a_N)_{224.5} C_N}{(a_D)_{224.5}} \quad (6A.28)$$

この式において  $(a_N)_{224.5}$  が pH により変化する。たとえ  $(a_N)_{224.5}$  が変化したとしても測定時に毎回 pH を測定すればよいわけだが、それは面倒である。そこで  $(a_N)_{317}$  の pH による変化を利用して  $(a_N)_{224.5}$  を決定することにした。まず  $(a_N)_{224.5}$  と  $(a_N)_{317}$  の pH 依存性を測定する。そして両者の関係を決定しておく。図 6A.2 に決定された  $(a_N)_{224.5}$  と  $(a_N)_{317}$  の関係を示している。 $C_N$  がわかると式(6A.25)から  $(a_N)_{317}$  が計算でき、図 6A.2 から  $(a_N)_{224.5}$  が得られる。このようにして決定された  $(a_N)_{224.5}$  を式(6A.28)に代入すると  $C_D$  が決定できる。

## NOMENCLATURE

$a_v$	= specific surface area in the bed	$[cm^2/cm^3]$
$a_\lambda$	= absorption coefficient	$[l/mg \cdot cm]$
$a_1, a_2$	= constants in Langmuir isotherms	$[ml/mg], [l/mg]$
$b_1, b_2$	= constants in Langmuir isotherms	$[ml/mg], [l/mg]$
$C$	= concentration within a particle	$[ml/mg], [l/mg]$
$\bar{C}$	= concentration in the void space of the bed	$[mg/ml], [l/mg]$
$C_{1m}$	= maximum concentration of component 1 in zones II to IV(constant)	$[mg/ml], [l/mg]$
$D_p$	= effective pore diffusivity	$[cm^2/sec]$
$D_s$	= effective surface diffusivity	$[cm^2/sec]$
$E$	= absorbance	$[ - ]$
$K$	= $1/(1+b_1C_{1m})$	$[ - ]$
$K_1, K_2$	= parameters in dimensionless Freundlich isotherms	$[ - ]$
$k_f$	= fluid film mass transfer coefficient	$[cm/sec]$
$k_s$	= coefficient concerning the intraparticle diffusion	$[g/cm^2 \cdot sec]$
$P_1, P_2$	= parameters in dimensionless Langmuir isotherms	$[ - ]$
$q$	= amount adsorbed within a particle	$[mg/g]$
$\bar{q}$	= average amount adsorbed in the bed	$[mg/g]$
$q_{1m}$	= $q_1$ value in equilibrium with $C_{1m}$	$[mg/g]$
$R$	= particle radius	$[cm]$
$R_1, R_2$	= parameters in Freundlich isotherms	
$s_1, s_2$	= surface area obtained by integrating the break-through curves of zone II	$[ - ]$
$T_1, T_2$	= parameters in Freundlich isotherms	
$t$	= time	$[sec], [hr]$

$u$	= superficial fluid velocity	[cm/sec]
$X$	= $k_{f2}a_v(z/u)$	[ - ]
$X_{f1}$	= $k_{f1}a_v(z/u)$	[ - ]
$X_s$	= $k_{s2}a_v(z/u)$	[ - ]
$X_T$	= $X/(1+\zeta_2)$	[ - ]
$(X_T)_{\min}$	= dimensionless minimum column length required to establish the constant pattern	[ - ]
$x$	= $C/C_0$	[ - ]
$\bar{x}$	= $\bar{C}/C_0$	[ - ]
$x_{1m}$	= $C_{1m}/C_{10}$	[ - ]
$y$	= $q/q_0$	[ - ]
$\bar{y}$	= $\bar{q}/q_0$	[ - ]
$y_{1m}$	= $q_{1m}/q_0$	[ - ]
$z$	= column length	[cm]
$z_{\min}$	= minimum column length required to establish the constant pattern	[cm]

$\alpha_1, \alpha_2$  = powers of Freundlich isotherms

$$\beta = \alpha_1 - \beta_1$$

$\beta_1, \beta_2$  = powers of Freundlich isotherms

$\gamma_1, \gamma_2$  = powers of Freundlich isotherms

$$\delta = (q_{20}/C_{20}) / (q_{10}/C_{10}) \quad [ - ]$$

$$\epsilon_b = \text{void fraction of the bed} \quad [ - ]$$

$$\zeta = k_f a_v / (k_s a_v q_0 / C_0) \quad [ - ]$$

$$\zeta_m = k_{f1} a_v / (k_{s1} a_v q_{1m} / C_{1m}) \quad [ - ]$$

$$\theta = k_{f2} a_v (t - \epsilon_b z / u) / (\rho_b q_{20} / C_{20}) \quad [ - ]$$

$$\theta_0 = \theta \text{ value from which numerical integration was started} \quad [ - ]$$

$$\theta_{f1} = k_{f1} a_v (t - \epsilon_b z / u) / (\rho_b q_{10} / C_{10}) \quad [ - ]$$

$$\epsilon_T = \theta / (1 + \zeta_2) \quad [ - ]$$

$\rho_b$	= bed density	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_s$	= particle density	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\tau$	= $k_{f1} a_v (t - \epsilon_b z/u) / (\rho_b q_{1m} / C_{1m})$	[ - ]
$\phi_f$	= $k_{f1} / k_{f2}$	[ - ]
$\phi_s$	= $k_{s1} / k_{s2}$	[ - ]
$\lambda$	= wave length	[nm]

#### Subscripts

0	= value at the column inlet
1	= component 1
2	= component 2
B	= benzene
D	= DBS
i	= value at the solid-fluid interface
N	= p-nitrophenol
T	= toluene

#### Abbreviation

CP	= constant pattern
LDF	= linear driving force
NCP	= no constant pattern

#### LITERATURE CITED

- 1) Carberry, J. J., AIChE J., 6, 460(1960).
- 2) Carter, J. W. and H. Husain, Chem. Eng. Sci., 29, 267(1974).
- 3) Cooney, D. O. and E. N. Lightfoot, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 5, 25(1966).
- 4) Cooney, D. O. and F. P. Strusi, Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 123(1972).
- 5) Chu, J. C., J. Kalil and W. A. Wetteroth, Chem. Eng. Prog., 49, 141(1953).
- 6) Fritz, W. and E. U. Schluender, Chem. Eng. Sci., 29, 1279(1974).
- 7) Fritz, W., W. Merk and E. U. Schluender, Chemie Ing. Techn., 50, 119(1978).
- 8) Gariepy, R. L. and I. Zwiebel, AIChE Symp. Series, No.117, 67, 17(1971).
- 9) Glueckauf, E., Trans. Faraday Soc., 51, 1540(1955).
- 10) Hashimoto, K., K. Miura, R. Matsui and S. Nagata, Preprints of the 9th Autumn Meeting(SCEJ), F204 (1975).
- 11) Hsieh, J. S. C., R. M. Turian and C. Tien, AIChE J., 23, 263(1977).
- 12) Liapis, A. I. and D. W. T. Rippin, Chem. Eng. Sci., 33, 593(1978).
- 13) 河添邦太朗, 福田義民, 化学工学, 29, 374(1965).
- 14) 武者宗一郎, 八木国夫, 中島篤之助, 「微量光分析法」, 共立出版(1960).
- 15) Thomas, W. J. and J. L. Lombardi, Trans. Instn Chem. Engrs., 49, 240(1971).

# 本論文に関連する著者の既発表論文

- (1) "INTRAPARTICLE DIFFUSIVITIES IN LIQUID-PHASE ADSORPTION WITH NONLINEAR ISOTHERMS"  
J. Chem. Eng. Japan, 8, 367(1975).
- (2) "A SIMPLIFIED METHOD TO DESIGN FIXED-BED ADSORBERS FOR THE FREUNDLICH ISOTHERM"  
J. Chem. Eng. Japan, 9, 388(1976).
- (3) "EXPERIMENTAL VERIFICATION OF DESIGN METHODS FOR LIQUID PHASE FIXED-BED ADSORBERS"  
J. Chem. Eng. Japan, 10, 27(1977).
- (4) "ANALYTICAL SOLUTIONS FOR THE BREAKTHROUGH CURVES OF FIXED-BED ADSORBERS UNDER CONSTANT PATTERN AND LINEAR DRIVING FORCE APPROXIMATIONS"  
J. Chem. Eng. Japan, 10, 490(1977).
- (5) 「 廃水処理に用いられた粒状活性炭の加熱再生反応の速度論的研究 」 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 31, 47(1977).
- (6) "CHANGE IN PORE STRUCTURE OF CARBONACEOUS MATERIALS DURING ACTIVATION AND ADSORPTION PERFORMANCE OF ACTIVATED CARBON"  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 18, 72(1979).
- (7) "A METHOD FOR CALCULATING BREAKTHROUGH CURVES OF BICOMPONENT FIXED-BED ADSORPTION UNDER CONSTANT PATTERN AND LINEAR DRIVING FORCE"  
J. Chem. Eng. Japan, 12, 281(1979).
- (8) "ANALYTICAL SOLUTIONS FOR THE BREAKTHROUGH CURVES OF BICOMPONENT FIXED-BED ADSORPTION UNDER THE LANGMUIR ISOTHERMS"  
J. Chem. Eng. Japan, 12, 329(1979).
- (9) 「 水処理に用いられた活性炭の水蒸気による加熱再生反応の速度解析 」 工業用水, 第 248 号, p.9(1979).

本研究は、著者が京都大学工学部化学工学科修士課程，博士課程在学中，ならびにそれ以後約3年間にわたって多くの学生諸氏の協力の下に行った研究をまとめたものである。この間，一貫して懇切丁寧な御指導を賜った京都大学工学部教授橋本健治先生に衷心より感謝いたします。また，適切な御助言を賜った京都大学工学部教授桐栄良三，佐田栄三両先生，ならびに化学工学教室の諸先生方に感謝いたします。

本研究に御協力頂いたのは，活性炭製造の研究に着手された今井一郎氏を始めとして，松井隆平，吉川文明，山田敏雅，内田 勝，塚野正文，倉橋泰，村田俊郎，玉村忠雄，猪口康夫，三吉 裕，渡辺恒男の当時化学工学教室の学生であった諸氏である。ここに感謝の意を表します。

活性炭に関する研究テーマを橋本教授から与えられた時，活性炭と言えば冷蔵庫の脱臭剤が防毒マスクしか頭に浮ばなかった著者にとって，活性炭にはÅオーダーの細孔が無数に存在し，それらの細孔の表面積が $1000\text{m}^2/\text{g}$ にも達することを知ったのは大きな驚きであった。それ以後，環境問題が深刻化するにつれて，活性炭の果たす役割が飛躍的に増大したが，それに伴い，化学工学に携わる者が解決すべき幾多の課題が生じて来た。本研究の結果が，これらの課題の解決に少しでも役立つことを期待するものである。

本研究を行うに際し，昭和50年から51年の1年半余にわたり井植記念会より奨学資金を，昭和54年度からは作行会研究助成を頂いたことをここに記して感謝いたします。

最後に，著者が博士課程に進学するに際し，温かい励ましの言葉を賜った故永田進治先生の生前の御教示に感謝いたします。







